



SKRIPSI – TK141581

**DEGRADASI SELULOSA DARI BATANG JAGUNG
(*CORNSTALK*) MENJADI GLUKOSA DENGAN PROSES
HIDROTERMAL MENGGUNAKAN KOMBINASI
PROSES *PRETREATMENT* DELIGNIFIKASI
ULTRASONIK**

Oleh:

Indry Prasutiyo

NRP. 2311 100 020

Dora Yolanda

NRP. 2311 100 101

Dosen Pembimbing

Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.

NIP. 1964 06 08 1991 02 1001

Prida Novarita T., S.T., M.T.

NIP. 2300 20 14 05 001

JURUSAN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA 2015



FINAL PROJECT – TK141581

**DEGRADATION OF CORNSTALK'S CELLULOSE TO
GLUCOSE USING HYDROTHERMAL PROCESS WITH
COMBINATION PROCESS OF PRETREATMENT
DELIGNIFICATION ASSISTED ULTRASOUND**

By:

Indry Prasutiyo

NRP. 2311 100 020

Dora Yolanda

NRP. 2311 100 101

Advisor

Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.

NIP. 1964 06 08 1991 02 1001

Prida Novarita T., S.T., M.T.

NIP. 2300 20 14 05 001

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA 2015**

LEMBAR PENGESAHAN

DEGRADASI SELULOSA DARI BATANG JAGUNG (*CORNSTALK*) MENJADI GLUKOSA DENGAN PROSES HIDROTERMAL MENGGUNAKAN KOMBINASI PROSES *PRETREATMENT* DELIGNIFIKASI ULTRASONIK

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh :

Indry Prasutiyo
Dora Yolanda

2311 100 020
2311 100 101

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng
(Pembimbing I)
2. Prida Novarita T., ST., M.T.
(Pembimbing II)
3. Dr. Yeni Rahmawati, ST., M.T.
(Penguji I)
4. Hikmatun Ni'mah, ST., MSc, Eng
(Penguji II)
5. Dr. Kusdianto, ST., MSc, Eng
(Penguji III)



**DEGRADASI SELULOSA DARI BATANG JAGUNG
(*CORNSTALK*) MENJADI GLUKOSA DENGAN PROSES
HIDROTERMAL MENGGUNAKAN KOMBINASI
PROSES *PRETREATMENT* DELIGNIFIKASI
ULTRASONIK**

Nama : Indry Prasutiyo (2311100020)
Dora Yolanda (2311100101)
Dosen Pembimbing : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.
Prida Novarita T., S.T., M.T.

ABSTRAK

Batang jagung (*corn stalk*) merupakan limbah padat yang dihasilkan dari limbah pertanian. Komponen utama batang jagung adalah selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang umum disebut lignoselulosa. Limbah batang jagung memiliki potensi yang besar jika dimanfaatkan untuk industri glukosa. Tujuan dari penelitian ini adalah degradasi batang jagung menjadi glukosa. Metode penelitian yang akan digunakan dalam penelitian ini terdiri dari 3 tahap. Metode *pretreatment* kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah dengan *pretreatment* basa yang dibantu dengan ultrasonik. Dimana basa berfungsi untuk menghilangkan struktur lignin dan hemiselulosa sedangkan ultrasonik berfungsi menghasilkan kavitas yang menyebabkan perenggangan struktur lignoselulosa. *Pretreatment* menggunakan NaOH 2% dengan perbandingan 1:22 w/v yang dibantu dengan ultrasonik pada suhu 30°C selama 30 dan 60 menit. Selanjutnya tiap sampel padatan hasil delignifikasi diproses secara langsung menggunakan hidrotermal. Dalam penelitian ini, juga mengkombinasi padatan delignifikasi dengan sonikasi dan hidrotermal. Sampel dipisahkan dari padatan dan *liquidnya*. Padatan delignifikasi dianalisa menggunakan Chesson, XRD, dan SEM. Untuk sampel padatan hasil hidrotermal dianalisa dengan XRD, SEM sedangkan *liquidnya* dianalisa Uv-Vis dengan reagen 3,5-dinitrosalicylic

acid (DNS). Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa pada proses delignifikasi menyebabkan adanya penurunan kadar lignin pada *corn stalk*, kadar lignin pada raw material 12,87%, pada hasil delignifikasi 30 menit sebesar 11,54% dan pada hasil delignifikasi 60 menit sebesar 10,84%. Hasil analisa DNS menunjukkan konsentrasi gula pereduksi pada proses delignifikasi 60 menit dan hidrotermal dengan waktu degradasi 120 menit sebesar 0,088 mg/mL. Konsentrasi gula pereduksi pada proses delignifikasi 30 menit, sonikasi 60, dan hidrotermal dengan waktu degradasi 120 menit sebesar 0,124 mg/mL.

Kata kunci : batang jagung, delignifikasi ultrasonik, sonikasi, selulosa, hidrotermal, glukosa.

DEGRADATION OF CORNSTALK'S CELLULOSE TO GLUCOSE USING HYDROTHERMAL PROCESS WITH COMBINATION PROCESS OF PRETREATMENT DELIGNIFICATION ASSISTED ULTRASOUND

Name : Indry Prasutiyo (2311100020)
Dora Yolanda (2311100101)
Advisor : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.
Prida Novarita T., S.T., M.T.

ABSTRACT

Corn stalks (corn stalk) is a solid waste generated from agricultural. The main component of corn stalks are cellulose, hemicellulose, and lignin which is commonly called lignocellulose. Waste corn stalks have the great potential if used for glucose industrial. The purpose of this research is the degradation of corn stalk into glucose. The research method used in this study consisted of three phases. Chemical pretreatment methods used in this study is the alkaline pretreatment assisted with ultrasonic. Where the pretreatment is used to remove lignin and hemicellulose structure while generating ultrasonic cavitation that causes stretching the structure of lignocellulose. NaOH pretreatment using 2% with a ratio of 1:22 w / v, assisted by ultrasound at 30 ° C for 30 and 60 minutes. Furthermore, solids delignification results directly processed using hydrothermally. In this study, also combining hydrothermal, delignification and sonication. Samples are separated from the solids and liquidnya. Delignification solids were analyzed using Chesson, XRD, and SEM. For solids from hydrothermal results sample was analyzed by XRD and SEM. While the liquid was analyzed by 3,5-dinitrosalicylic acid reagent (DNS). Results from this study indicate that the delignification process causes a decrease in the

corn stalk lignin content, lignin content in the raw materials 12.87%, on the results of delignification 30 minutes is 11.54% and the results of delignification 60 minutes is 10.84%. DNS analysis results showed reducing sugar concentration in the delignification process 60 minutes and hydrothermal degradation time of 120 minutes is 0.088 mg / mL. Reducing sugar concentration in the delignification process 30 minutes, sonication 60 minutes, and hydrothermal degradation time of 120 minutes is 0.124 mg / mL.

Keywords: corn stalks, delignification ultrasonic, sonication, cellulose, hydrothermal, glucose.

KATA PENGANTAR

Dengan mengucap puji syukur Alhamdulillah kepada Allah SWT atas segala rahmat, karunia, taufik dan hidayah-Nya, kami diberi kesempatan dan kekuatan untuk menyusun skripsi yang berjudul

**“DEGRADASI SELULOSA DARI BATANG JAGUNG
(*CORNSTALK*) MENJADI GLUKOSA DENGAN PROSES
HIDROTERMAL MENGGUNAKAN KOMBINASI
PROSES *PRETREATMENT* DELIGNIFIKASI
ULTRASONIK”**

Skripsi ini merupakan salah satu syarat yang harus ditempuh untuk menyelesaikan pendidikan dan memperoleh gelar kesarjanaan di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.

Dalam menyusun laporan ini penulis banyak mendapat bantuan baik secara langsung maupun tidak langsung dari beberapa pihak. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng. selaku Kepala Jurusan S1 Teknik Kimia FTI – ITS.
2. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng. selaku Dosen Pembimbing I dan selaku Kepala Laboratorium Teknologi Material. Ibu Prida Novarita T., S.T., M.T. selaku Dosen Pembimbing II atas bimbingan dan arahan yang sudah diberikan.
3. Ibu Dr. Yeni Rahmawati, S.T., M.T., Ibu Hikmatun Ni'mah, S.T., MS., Ph.D, dan Bapak Dr. Kusdianto, S.T., MSc., Eng. selaku Dosen Penguji yang telah banyak memberikan saran, kritikan, dan masukan dari tahap proposal skripsi, poster paper, hingga seminar skripsi.
4. Bapak Setiyo Gunawan, S.T, Ph.D, selaku Sekretaris Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.
5. Dosen wali, Bapak dan Ibu Dosen pengajar, karyawan dan seluruh civitas akademik Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.

6. Kedua Orang Tua penulis atas segala perhatian, kasih sayang serta doa dan berkat yang selalu tercurah untuk kebahagiaan dan keberhasilan kami.
7. Teman-teman Polymer's Crew yang telah memberikan bantuan dan keceriaan dalam pengerjaan laporan skripsi ini.
8. Teman-teman K-51 yang telah memberikan bantuan selama pengerjaan skripsi ini.

Akhir kata semoga laporan ini dapat bermanfaat untuk sekarang dan masa yang akan datang. Penulis menyadari bahwa dalam penulisan laporan ini masih banyak terdapat kekurangan, sehingga saran dan kritik yang membangun dari pembaca sangat diperlukan.

Surabaya, 10 Juli 2015

Penyusun

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang.....	1
I.2 Rumusan Masalah	4
I.3 Tujuan Penelitian	6
I.4 Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
II.1 Jagung	7
II.2 Lignoselulosa	9
II.3 Proses Delignifikasi	14
II.4 Sonikasi	14
II.5 Hidrotermal	22
II.6 Air Subkritis	22
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
III.1 Variabel Penelitian	27
III.2 Bahan Penelitian	28
III.3 Prosedur Penelitian	28
III.4 Analisa Produk	37
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
IV.1 Hasil Analisa <i>Chesson</i>	39
IV.2 Hasil Analisa XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>)	43
IV.3 Hasil Analisa SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>).	46
IV.4 Hasil Analisa DNS	49
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
V.1 Kesimpulan	53
V.2 Saran	53
DAFTAR PUSTAKA.....	xiii

DAFTAR NOTASI xv

APENDIKS A

APENDIKS B

DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Properti air pada berbagai kondisi.....	23
Tabel IV.1	Hasil analisa dengan Metode <i>Chesson-Datta</i>	42
Tabel A.1	Nilai absorbansi pada berbagai konsentras.....	A-4
Tabel A.2	Contoh hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk padatan hasil delignifikasi yang dihidrotermal.....	A-5
Tabel A.3	Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk proses hidrotermal.....	A-6
Tabel A.4	Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal.....	A-6
Tabel B.1	Data peak untuk Raw Material.....	B-1
Tabel B.2	Data peak untuk Hidrotermal 120°C.....	B-2
Tabel B.3	Data peak untuk Delignifikasi 30 Menit.....	B-3
Tabel B.4	Data peak untuk Delignifikasi 60 Menit.....	B-4
Tabel B.5	Data peak untuk Delignifikasi 30 Menit + Sonikasi 60 menit.....	B-5
Tabel B.6	Data peak untuk Delignifikasi 30 Menit + Hidrotermal 120 menit.....	B-6

Tabel B.7	Data peak untuk Delignifikasi 30 Menit + sonikasi 60 menit + Hidrotermal 120 menit.....	B-7
-----------	---	-----

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Perkembangan Produksi Jagung Tahun 2011 hingga 2014	8
Gambar II.2	Efek dari <i>Pretreatment</i> pada Lignoselulosa.	
Gambar II.3	Struktur Selulosa	9
Gambar II.4	Struktur Hemiselulosa	10
Gambar II.5	Satuan Penyusun Lignin (Steffen 2003)	12
Gambar II.6	Model Lignin (Hammel, dkk. 1997)	13
Gambar II.7	Gambar dari <i>Direct Sonication</i>	17
Gambar II.8	Alat untuk <i>Indirect Sonication</i>	18
Gambar II.9	Generasi Gelembung Akustik	19
Gambar II.10	Kavitasi Akustik dalam Cairan Homogen ...	20
Gambar II.11	Kavitasi Pecahnya Gelembung pada atau Dekat Permukaan Padatan pada Sistem Heterogen	21
Gambar II.12	Diagram Fase H ₂ O	24
Gambar II.13	Pengaruh Suhu Terhadap Disosiasi Air (Arai, 2002)	25
Gambar III.1	Diagram Alir Proses Delignifikasi Ultrasonik	30
Gambar III.2	Peralatan Delignifikasi Ultrasonik	31
Gambar III.3	Diagram Alir Proses Sonikasi	32
Gambar III.4	Peralatan Sonikasi	33
Gambar III.5	Diagram Alir Proses Hidrotermal	35
Gambar III.6	Peralatan Hidrotermal	36
Gambar IV.1	Efek <i>Alkaline Pretreatment</i> pada Lignin ...	41
Gambar IV.2	Hasil Analisa XRD Proses Delignifikasi	43
Gambar IV.3	Hasil analisa XRD pada raw material, hasil <i>pretreatment</i> delignifikasi 30 menit, hasil kombinasi <i>pretreatment</i> delignifikasi 30 menit + hidrotermal 120 menit, hasil kombinasi <i>pretreatment</i> delignifikasi 30 menit + sonikasi 60 menit, dan hasil kombinasi <i>pretreatment</i> delignifikasi 30	

	menit + sonikasi 60 menit + hidrotermal 120 menit	44
Gambar IV.4	Ilustrasi proses delignifikasi (Kahar P., 2013)	46
Gambar IV.5	Hasil analisa SEM <i>corn stalk</i> dengan pembesaran 1500x (a) sebelum delignifikasi, (b) setelah delignifikasi 30 menit, (c) setelah delignifikasi 30 menit + sonikasi 60 menit, (d) setelah delignifikasi 30 menit + hidrotermal 120 menit, dan (e) setelah delignifikasi 30 menit, sonikasi 60 menit + hidrotermal 120 menit	48
Gambar IV.6	Hasil analisa DNS untuk kombinasi <i>pretreatment</i> delignifikasi dan proses hidrotermal pada P=100 bar, T=120°C, dan pada berbagai waktu	49
Gambar IV.7	Hasil analisa DNS untuk kombinasi <i>pretreatment</i> delignifikasi, proses sonikasi dan proses hidrotermal pada P=100 bar, T=120°C, dan pada berbagai waktu	51
Gambar A.1	Kurva kalibrasi standart glukosa	A-5
Gambar A.2	Cara penentuan derajat kristalinitas	A-7
Gambar B.1	Grafik XRD untuk Raw Material	B-1
Gambar B.2	Grafik XRD untuk Hidrotermal 120°C	B-2
Gambar B.3	Grafik XRD untuk Delignifikasi 30 Menit ..	B-3
Gambar B.4	Grafik XRD untuk Delignifikasi 60 Menit ..	B-4
Gambar B.5	Grafik XRD untuk Delignifikasi 30 Menit + Sonikasi 60 Menit	B-5
Gambar B.6	Grafik XRD untuk Delignifikasi 30 Menit + hidrotermal 120 Menit	B-6
Gambar B.7	Grafik XRD untuk Delignifikasi 30 Menit + Sonikasi 60 Menit + Hidrotermal 120 Menit	B-7

DAFTAR NOTASI

Simbol	Keterangan	Satuan
ρ	Massa Jenis	gr/m ³
V	Volume	mL
Xc	Derajat Kristalinitas	%
P	Tekanan	Bar
T	Temperatur	°C

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Indonesia dikenal sebagai negara tropis yang mempunyai keragaman hayati yang tinggi. Banyak jenis tanaman yang dapat tumbuh subur dan dapat dengan mudah ditanam di Indonesia. Dibidang pertanian, Indonesia mempunyai luas lahan pertanian yang cukup luas dibandingkan dengan negara-negara di Asia lainnya. Dengan demikian potensi biomassa hasil limbah pertanian di Indonesia sangat melimpah. Setidaknya di Indonesia ada 144,50 ton limbah pertanian pertahun (ESDM, 2011). Limbah biomassa tersebut dapat dihasilkan dari berbagai macam tanaman seperti batang jagung, batang padi, rumput liar dan sebagainya.

Biomassa yang diperoleh dari tanaman merupakan sumber daya yang dapat terbarukan (Ur Rehman, 2012). Salah satu biomassa yang banyak ketersediaannya adalah limbah dari tanaman jagung. Tanaman jagung merupakan tanaman pangan yang banyak ditanam di Indonesia. Pemanfaatan tanaman jagung hingga saat ini hanya sebatas pemanfaatan biji jagungnya saja. Untuk pemanfaatan lignoselulosa batang jagung (*cornstalk*) belum banyak dipergunakan.

Lignoselulosa biomassa biasanya terdiri dari Selulosa, Hemiselulosa dan Lignin (Ur Rehman, 2012). Pada umumnya, batang jagung (*cornstalk*) mengandung 29,80% selulosa, 33,30% hemiselulosa, dan 16,65% lignin (Baha dkk, 2011). Dengan kandungan selulosa yang cukup tinggi pada *cornstalk* memungkinkan untuk dilakukan penelitian pemanfaatan selulosa *cornstalk* untuk dapat diubah menjadi bahan yang lebih berharga. Pemanfaatan lignoselulosa sebagai sumber glukosa sedang diteliti untuk mendapatkan nilai ekonomis yang lebih tinggi. (Ur Rehman, 2012). Tetapi tidak semua komponen yang terdapat dalam lignoselulosa dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan glukosa.

Hanya selulosa dan hemiselulosa yang dapat diubah menjadi gula (glukosa). Tetapi pada hemiselulosa terdapat gugus lain selain glukosa, seperti: xylose, arabinose, galaktosa, dan manosa. Sehingga pada umumnya akan lebih mudah mendegradasi selulosa menjadi glukosa. Karena hanya menginginkan selulosa untuk diproses menjadi glukosa, pengubahan selulosa menjadi glukosa dari *cornstalk* diperlukan beberapa macam *pretreatment* untuk menghilangkan lignin dan hemiselulosa. Lignoselulosa merupakan senyawa kompleks dan tahan terhadap hidrolisa enzimatis, maka perlu dilakukan *pretreatment* penghilangan lignin dan hemiselulosa untuk meningkatkan laju hidrolisa (Preeti, 2013). *Pretreatment* yang dapat dilakukan adalah delignifikasi. Delignifikasi adalah proses kimia untuk memisahkan lignin dan hemiselulosa dari selulosa yang berada pada lignoselulosa (Asylzat, 2012). Proses delignifikasi menghancurkan lignin yang berada di sekitar molekul selulosa. Begitu pula dengan hemiselulosa yang mengikat molekul selulosa juga dihancurkan dalam *pretreatment* (Ur Rehman, 2012).

Pretreatment delignifikasi dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya adalah menggunakan larutan alkali dan ultrasonik (Ruiz dkk, 2011). Selain itu, Qian Li, 2012, juga melakukan *pretreatment* delignifikasi *cornstalk* dengan menggunakan *microwave*. *Pretreatment* dengan alkali adalah salah satu cara yang paling banyak digunakan untuk proses delignifikasi biomassa (Preeti, 2013). Larutan alkali seperti NaOH dapat memodifikasi kandungan lignin dengan cara memotong ikatan ester yang terbentuk antara xylan dan lignin (Preeti, 2013). Delignifikasi dengan proses menggunakan alkali sangatlah kompleks karena melibatkan banyak fenomena reaktif dan non-reaktif, dekomposisi terlarut polisakarida dan hidrolisis ikatan glikosidik. Oleh karena itu, efisiensi NaOH pada proses *pretreatment* sangat tergantung pada kondisi operasi seperti suhu, konsentrasi NaOH, serta waktu (Sharma, 2007). Delignifikasi

dengan alkali dapat ditingkatkan efisiensinya dengan pengaplikasian ultrasonik (Filson, 2009).

Delignifikasi dengan alkali yang dibantu ultrasonik dapat menghasilkan delignifikasi dengan penurunan kadar lignin yang lebih besar dibandingkan dengan yang tidak menggunakan ultrasonik (Sun, 2002). Dengan cara tersebut diharapkan akan didapat selulosa dengan kadar tinggi untuk selanjutnya didegradasi menjadi glukosa.

Ada beberapa cara yang dapat digunakan untuk hidrolisa selulosa, diantaranya: reaksi enzimatik, steam *eksplotion*, dan hidrotermal. Metode yang sering digunakan dalam degradasi selulosa menjadi glukosa yaitu hidrolisis dengan berbasis enzimatik dan fermentasi. Namun metode ini cenderung membutuhkan waktu yang lama dan tingkat sterilisasi peralatan yang tinggi. Metode lain yang dapat digunakan untuk degradasi selulosa yaitu hidrotermal menggunakan air pada kondisi sub-/super- kritis, dimana air pada kondisi tersebut dapat melarutkan hampir semua senyawa organik bahkan zat dengan fase gas. Keuntungan lain dari penggunaan air pada kondisi ini yaitu murah, tidak beracun, tidak mudah terbakar, dan ramah lingkungan (Shaw dkk, 1991).

Study yang dilakukan oleh Pinjari dan Pandit pada 2010 menunjukkan bahwa metode sonikasi sangat efisien dalam mengurangi ukuran, kristalinitas, dan melting point material *nature cellulose* yang sangat kristal. Hal ini merupakan pengaruh dari pecahnya gelembung kavitasi yang terbentuk akibat gelombang ultrasonik, sehingga menimbulkan efek kimia dan fisika. Struktur selulosa terdiri atas daerah-daerah kristal dan amorf. Dalam eksperimen sonikasi yang dilakukan selama 1 jam 50 menit digunakan larutan selulosa 1% (w/v) dengan ukuran partikel rata-rata awal adalah 63 mikrometer. Kemudian didapatkan ukuran partikel rata-rata setelah percobaan adalah 1,36 mikrometer. Setelah dilakukan analisa XRD dan DSC diperoleh penurunan kristalinitas dari 86,56% menjadi 37,76% dan penurunan *melting temperature* dari 101,78°C menjadi 60,13°C.

Reaksi selulosa pada air subkritis dan superkritis dapat diklasifikasikan menjadi gasifikasi dan liquifaksi, dimana terjadi perbedaan suhu dan produk yang dihasilkan (Zhang, 2008). Rogalinski, dkk. (2008) membuat kinetika hidrolisis dari biopolimer dalam air subkritis. Biopolimer yang digunakan adalah pati jagung dan selulosa murni. Penambahan karbon dioksida dalam air sampai sekitar suhu 250°C menghasilkan kenaikan kecepatan reaksi yang signifikan. Fakta yang didapatkan yaitu seiring dengan kenaikan suhu reaksi, laju hidrolisis juga semakin cepat. Dengan kehadiran CO₂ ternyata dapat berperan sebagai katalis reaksi hidrolisis. Namun pengaruh katalisasi dari CO₂ ini menurun seiring dengan kenaikan suhu operasi. Novi, 2014 melakukan penelitian degradasi selulosa menggunakan kombinasi proses sonikasi dan *hidrotermal* dengan penambahan larutan ionik NaCl dan asam oksalat sebagai katalis. Proses *hidrotermal* dilakukan pada tekanan 70 dan 200 Bar. Hasil yang didapatkan terdapat perubahan kristalinitas dari 50,18% menjadi 37,61% setelah proses sonikasi. Dengan proses kombinasi sonikasi dan *hidrotermal* terjadi penurunan kristalinitas hingga 25,09%.

Proses *pretreatment* yang dilakukan untuk menghilangkan lignin dan hemiselulosa dari *cornstalk* dapat ditingkatkan efisiensinya dengan sonikasi. Setelah didapatkan selulosa, upaya untuk men-depolimerisasi selulosa menjadi glukosa dapat dilakukan dengan proses *hidrotermal*. Oleh karena itu perlu dilakukan upaya untuk mendapatkan glukosa dengan mendegradasi selulosa yang berasal dari *cornstalk* dengan perlakuan awal delignifikasi ultrasonik.

I.2 Perumusan Masalah

Dalam menghasilkan glukosa dari biomassa seperti *corn stalk* perlu dilakukan perlakuan awal agar diperoleh glukosa dengan konsentrasi yang tinggi. Hal ini dikarenakan di dalam *corn stalk* terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Beberapa faktor yang dapat menghalangi proses degradasi lignoselulosa

adalah selulosa terlindungi oleh lignin, kandungan lignin yang tinggi, selulosa terikat pada hemiselulosa, kristalinitas selulosa yang tinggi, dan luasan area selulosa yang rendah. (Lee, dkk. 2014). Salah satu cara penghilangan lignin dari lignoselulosa adalah dengan cara kimiawi menggunakan alkali. Proses penghilangan lignin dari lignoselulosa biasa disebut dengan delignifikasi.

Delignifikasi menggunakan alkali akan dapat menghancurkan struktur lignin dalam biomassa, mekanisme pemotongan lignin dalam lignoselulosa menggunakan alkali dapat dijelaskan dengan reaksi saponifikasi pada ikatan intermolekular ester yaitu ikatan antara xylan (hemiselulosa) dan lignin. Selain itu, degradasi lignin menggunakan alkali melibatkan pemutusan dua tipe dari ikatan aryl ester: $C_{\text{aliphatic}} - O - C_{\text{aromatic}}$ dan $C_{\text{aromatic}} - O - C_{\text{aromatic}}$. Yang akan menghasilkan asam ferulic dan asam p-coumaric (Lee, dkk. 2014).

Proses delignifikasi menggunakan alkali dapat ditingkatkan dengan bantuan ultrasonik (sonikasi) (Filson, 2009). Dengan bantuan ultrasonik, %lignin dan %hemiselulosa yang hilang semakin meningkat dan juga dapat merusak struktur dari selulosanya. Gelombang ultrasonik bila berada di dalam medium cair akan dapat menimbulkan kavitasi akustik. Selama proses kavitasi akan terjadi *bubble collapse* (ketidakstabilan gelembung), yaitu pecahnya gelembung kecil akibat suara. Akibatnya akan terjadi peristiwa *hotspot* yang melibatkan energi yang sangat tinggi. Suhu yang sangat tinggi dan tekanan dapat menghancurkan struktur kristal bahan padat (Suslick, 1994).

Setelah diperoleh kadar selulosa yang tinggi dari lignoselulosa, selulosa dapat di degradasi menjadi glukosa melalui proses hidrotermal. Hidrotermal diharapkan dapat memotong ikatan hydrogen intra/intermolekuler pada selulosa untuk dapat menghasilkan glukosa. (Lee, dkk. 2014). Oleh karena itu perlu dicari suatu kondisi proses delignifikasi dengan ultrasonik yang memberikan pengaruh signifikan terhadap perubahan struktur fisika dan kimia dari selulosa. Juga kondisi

operasi proses hidrotermal untuk memperoleh glukosa dengan kadar yang tinggi.

I.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mempelajari delignifikasi ultrasonik pada *corn stalk*.
2. Mempelajari pengaruh kondisi operasi waktu degradasi pada proses hidrotermal terhadap konsentrasi glukosa yang dihasilkan.
3. Mempelajari proses degradasi *corn stalk* menjadi glukosa menggunakan kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal.

I.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini antara lain :

1. Penelitian ini diharapkan memberikan kontribusi terhadap pemanfaatan limbah biomassa *cornstalk* sekaligus memberikan nilai tambah limbah biomassa *cornstalk*. Sehingga dari limbah biomassa dapat dihasilkan bahan kimia antara (*chemical intermediate*) yang bernilai tinggi dengan aplikasi yang luas.
2. Penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap pengembangan metode hidrotermal untuk mendegradasi selulosa dengan *ultrasonic pretreatment* agar dapat diterapkan dalam proses produksi skala yang lebih besar.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Jagung

II.1.1 Jagung

Tanaman jagung merupakan salah satu jenis tanaman pangan biji-bijian dari keluarga rumput-rumputan. Berasal dari Amerika yang tersebar ke Asia dan Afrika melalui kegiatan bisnis orang-orang Eropa ke Amerika. Sekitar abad ke-16 orang Portugal menyebarluaskannya ke Asia termasuk Indonesia. Berikut merupakan taksonomi tanaman jagung adalah sebagai berikut:

Kingdom : *Plantae* (tumbuh-tumbuhan)

Divisio : *Spermatophyta* (tumbuhan berbiji)

Sub Divisio : *Angiospermae* (berbiji tertutup)

Classis : *Monocotyledone* (berkeping satu)

Ordo : *Graminae* (rumput-rumputan)

Familia : *Graminaceae*

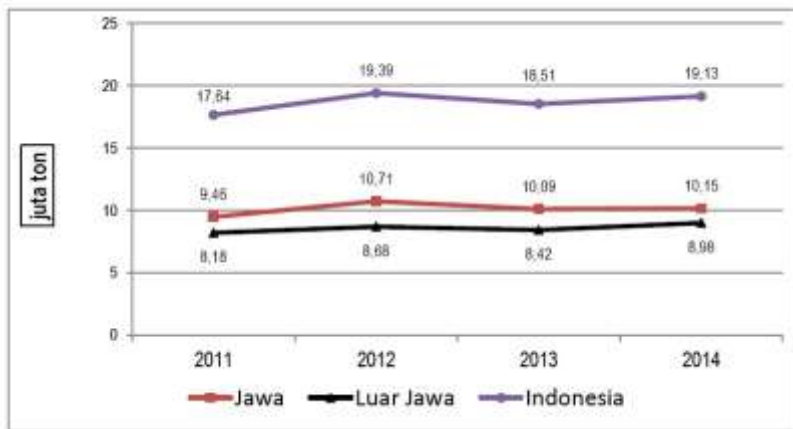
Genus : *Zea*

Species : *Zea mays L.*

(Kementrian Riset dan Teknologi)

II.1.2 Produksi Jagung

Jagung merupakan salah satu tanaman pangan yang menjadi target dari perencanaan pembangunan di bidang pangan dan pertanian karena produk jagung dapat dimanfaatkan selain sebagai makanan manusia juga dimanfaatkan sebagai bahan pakan ternak. Bahkan kebutuhan jagung untuk bahan pakan ternak jauh lebih tinggi dibandingkan dengan kebutuhan untuk makanan manusia. Berikut perkembangan produksi jagung tahun 2011 hingga 2014:



Gambar II.1 Perkembangan Produksi Jagung Tahun 2011 hingga 2014

Produksi jagung tahun 2014 (ARAM 2) diperkirakan sebanyak 19,13 juta ton, mengalami kenaikan sebanyak 0,62 juta ton (3,33 persen) dibandingkan tahun 2013. Kenaikan produksi jagung tersebut diperkirakan terjadi di Pulau Jawa dan luar Pulau Jawa masing-masing sebanyak 0,06 juta ton dan 0,56 juta ton (Badan Pusat Statistik).

II.1.3 Manfaat Tanaman Jagung

Tanaman jagung sangat bermanfaat bagi kehidupan manusia dan hewan. Di Indonesia, jagung merupakan komoditi tanaman pangan kedua terpenting setelah padi. Berdasarkan urutan bahan makanan pokok di dunia, jagung menduduki urutan ke 3 setelah gandum dan padi. Di daerah Madura, jagung banyak dimanfaatkan sebagai makanan pokok.

Akhir-akhir ini tanaman jagung semakin meningkat penggunaannya. Tanaman jagung banyak sekali gunanya, sebab hampir seluruh bagian tanaman dapat dimanfaatkan untuk berbagai macam keperluan antara lain:

- a) Batang dan daun muda: pakan ternak

- b) Batang dan daun tua (setelah panen): pupuk hijau atau kompos
- c) Batang dan daun kering: kayu bakar
- d) Batang jagung: lanjaran (turus)
- e) Batang jagung: pulp (bahan kertas)
- f) Buah jagung muda (putren, Jw): sayuran, bergedel, bakwan, sambel goreng
- g) Biji jagung tua: pengganti nasi, marning, brondong, roti jagung, tepung, bihun, bahan campuran kopi bubuk, biskuit, kue kering, pakan ternak, bahan baku industri bir, industri farmasi, dextrin, perekat, industri textil.

(Kementrian Riset dan Teknologi)

II.2 Lignoselulosa

Lignoselulosa merupakan komponen utama tanaman yang menggambarkan jumlah sumber bahan organik yang dapat diperbaharui. Setiap tahun sekitar 10^{10} metrik ton dari biomassa lignoselulosa yang diproduksi di seluruh dunia. Lignoselulosa dari tanaman utamanya terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Hanya selulosa dan hemiselulosa yang dapat diubah menjadi glukosa. Untuk mendapatkan komponen selulosa dan hemiselulosa dari tanaman membutuhkan beberapa *pretreatment*. Proses *pretreatment* menghilangkan lignin dari sekitar molekul selulosa (Gambar II.2).



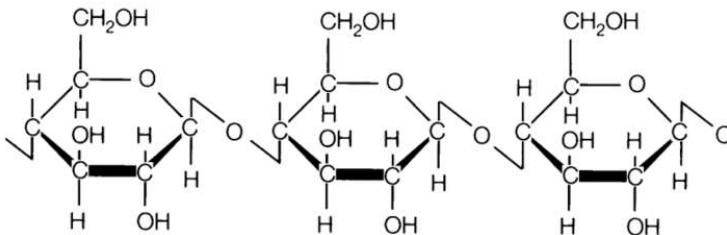
Gambar II.2 Efek dari *pretreatment* pada lignoselulosa

Pretreatment juga bisa memecah beberapa molekul

selulosa terutama di daerah-daerah amorf. Penghilangan lignin dan hemiselulosa memungkinkan reagen hidrolitik lebih mudah untuk memutus molekul selulosa pada langkah hidrolisis berikutnya (Rehman, dkk. 2012).

II.2.1 Selulosa

Polisakarida yang paling banyak adalah selulosa, linier, homopolisakarida yang terdiri dari unit *D-glycosidic* yang saling berikatan di β -1-4. Selulosa ditemukan pada dinding sel tumbuhan. Kayu pada pohon biasanya tersusun dari selulosa dan polimer lain yang disebut sebagai lignin (Conn, dkk. 1976). Sebuah molekul selulosa memiliki rumus kimia generik $(C_6H_{12}O_5)_n$. Rantai panjang molekul selulosa berkisar dari 100 sampai 14.000 unit. Oleh karena itu, selulosa memiliki berat molekul rata-rata sekitar 300.000-500.000 (Zhou, dkk. 2011).



Gambar II.3 Struktur Selulosa

Konversi lignoselulosa menjadi glukosa pada dasarnya terdiri dari 2 tahapan utama, yaitu; (1) *Pretreatment* untuk memecah / menguraikan lignin dan membuka struktur kristal selulosa, (2) Hidrolisa untuk memecah selulosa menjadi glukosa.

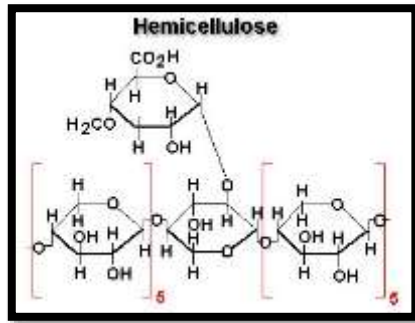
II.2.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan suatu polisakarida lain yang terdapat dalam tanaman dan tergolong senyawa organik (Simanjuntak, dkk. 1994). Hemiselulosa berfungsi sebagai

pendukung dinding sel dan berlaku sebagai perekat antar sel tunggal yang terdapat didalam batang pisang dan tanaman lainnya. Hemiselulosa memiliki sifat non-kristalin dan bukan serat, mudah mengembang, larut dalam air, sangat hidrofolik, serta mudah larut dalam alkali (Casey, dkk. 1960). Hemiselulosa memiliki sifat-sifat yaitu tidak tahan terhadap perlakuan panas, strukturnya amorf dan mudah dimasuki pelarut, dapat diekstraksi menggunakan alkali dan ikatannya lemah sehingga mudah dihidrolisis (Fengel, dkk. 1995). Kandungan hemiselulosa yang tinggi memberikan kontribusi pada ikatan antar serat, karena hemiselulosa bertindak sebagai perekat dalam setiap serat tunggal. Pada saat proses pemasakan berlangsung, hemiselulosa akan melunak, dan pada saat hemiselulosa melunak, serat yang sudah terpisah akan lebih mudah menjadi berserabut (Indrainy, dkk. 2005).

Perbedaan hemiselulosa dengan selulosa yaitu hemiselulosa mudah larut dalam alkali tapi sukar larut dalam asam, sedang selulosa adalah sebaliknya. Hemiselulosa juga bukan merupakan serat-serat panjang seperti selulosa. Hasil hidrolisis selulosa akan menghasilkan D-glukosa, sedangkan hasil hidrolisis hemiselulosa akan menghasilkan D-xilosa dan monosakarida lainnya (Winarno, dkk. 1984). Rantai molekul hemiselulosa jauh lebih pendek bila dibandingkan dengan selulosa, dan dalam beberapa senyawa mempunyai rantai cabang.

Menurut Hartoyo pada tahun 1989, hemiselulosa tersusun dari gabungan gula-gula sederhana dengan lima atom karbon dengan rumus $C_5H_{10}O_5$ (pentosan) atau enam atom karbon dengan rumus $C_6H_{12}O_6$ (hexosan). Hemiselulosa relatif mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen-komponen monomernya yang terdiri dari D-glukosa, D-manosa, D-galaktosa, D-xilosa, L-arabinosa, dan sejumlah kecil L-ramnosa.

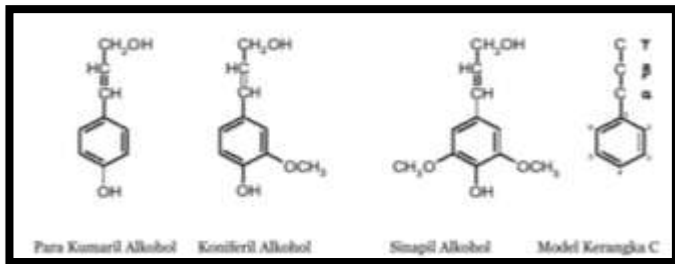


Gambar II.4 Struktur Hemiselulosa

II.2.3 Lignin

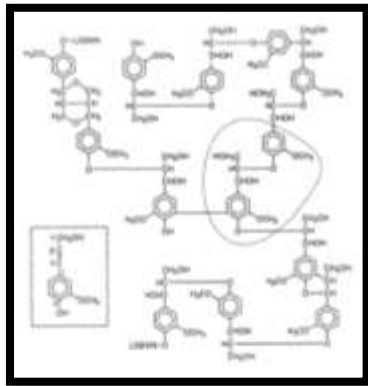
Lignin merupakan polimer dengan struktur aromatik yang terbentuk melalui unit-unit penilpropan (Sjorberg, dkk. 2003) yang berhubungan secara bersama oleh beberapa jenis ikatan yang berbeda (Perez, dkk. 2002). Lignin sulit didegradasi karena strukturnya yang kompleks dan heterogen yang berikatan dengan selulosa dan hemiselulosa dalam jaringan tanaman. Lebih dari 30 persen tanaman tersusun atas lignin yang memberikan bentuk yang kokoh dan memberikan proteksi terhadap serangga dan patogen (Orth, dkk. 1993). Disamping memberikan bentuk yang kokoh terhadap tanaman, lignin juga membentuk ikatan yang kuat dengan polisakarida yang melindungi polisakarida dari degradasi mikroba dan membentuk struktur lignoselulosa.

Lignin terutama terkonsentrasi pada lamela tengah dan lapisan dinding sel yang terbentuk selama proses lignifikasi jaringan tanaman (Chahal, dkk. 1998; Steffen, dkk. 2003). Lignin tidak hanya mengeraskan mikrofibril selulosa, juga berikatan secara fisik dan kimia dengan hemiselulosa. Lignin terbentuk melalui polimerisasi tiga dimensi derivat (Gambar II.5) dari sinamil alkohol terutama *p*-kumaril, coniferil dan sinafil alkohol (Perez, dkk. 2002) dengan bobot molekul mencapai 11.000 (Gambar II.6). Lignin yang melindungi selulosa bersifat tahan terhadap hidrolisis karena adanya ikatan arilalkil dan ikatan eter.



Gambar II.5 Satuan Penyusun Lignin (Steffen, dkk. 2003)

Pembentukan lignin terjadi secara intensif setelah proses penebalan dinding sel terhenti. Pembentukan dimulai dari dinding primer dan dilanjutkan ke dinding sekunder. Faktor lignin dalam membatasi fermeabilitas dinding sel tanaman dapat dibedakan menjadi efek kimia dan efek fisik. Efek kimia, yaitu hubungan lignin-karbohidrat dan asetilisasi hemiselulosa. Lignin secara fisik membungkus mikrofibril dalam suatu matriks hidrofobik dan terikat secara kovalen dengan hemiselulosa. Hubungan antara lignin karbohidrat tersebut berperan dalam mencegah hidrolisis polimer selulosa (Chahal dan Chahal, dkk. 1998).



Gambar II.6 Model lignin (Hammel, dkk. 1997)

II.2.4 Perbedaan Hemiselulosa, Lignin dan Selulosa

Sebagai perbandingan, seperti pada tiga komponen utama dalam biomassa lignoselulosa, struktur selulosa adalah yang paling sederhana dan paling teratur. Selulosa hanya terdiri dari unit glukosa anhidrat, sedangkan hemiselulosa mengandung banyak monomer gula yang berbeda. Akibatnya, selulosa bersifat kristalin dan hemiselulosa berstruktur acak, struktur amorf. Berbeda dari selulosa dan hemiselulosa, lignin merupakan yang paling kompleks, silang, biopolimer tiga dimensi dengan fenilpropana unit dengan sifat relatif hidrofobik dan aromatik. Perbedaan pada komposisi kimia dan struktur dalam lignin, hemiselulosa dan selulosa tersebut menyebabkan sangat berbedanya reaktivitas dari masing-masing. Misalnya, dekomposisi lignin dan hemiselulosa umumnya lebih mudah daripada selulosa (Zhou, dkk. 2011).

II.3 Proses Delignifikasi

Delignifikasi merupakan suatu proses pembebasan lignin dari suatu senyawa kompleks. Proses ini penting dilakukan sebelum hidrolisis bahan selulotik, sebab lignin dapat menghambat penetrasi asam sebelum hidrolisis berlangsung. Dengan pemberian perlakuan delignifikasi pada substrat maka selulosa alami diharapkan menjadi mudah dihidrolisis oleh proses hidrotermal.

Hal-hal mempengaruhi proses delignifikasi antara lain :

- a) Waktu pemanasan
- b) Konsentrasi larutan solvent
- c) Ukuran
- d) Perbandingan pelarut dengan bahan baku
- e) Suhu dan tekanan

II.4 Sonikasi

Sonikasi adalah proses mengubah sinyal listrik menjadi getaran fisik yang dapat diarahkan untuk suatu bahan dengan menggunakan alat yang bernama sonikator. Bagian utama dari

perangkat sonikasi adalah generator listrik ultrasonik. Perangkat ini membuat sinyal (biasanya sekitar 20 kHz) yang berkekuatan ke transduser. Transduser ini mengubah sinyal listrik dengan menggunakan kristal piezoelektrik, atau kristal yang merespon langsung ke listrik dengan menciptakan getaran mekanis dan kemudian dikeluarkan melewati *probe*. *Probe* sonikasi mengirimkan getaran ke larutan yang disonikasi. *Probe* ini akan bergerak seiring dengan getaran dan mentransmisikan ke dalam larutan. *Probe* bergerak naik dan turun pada tingkat kecepatan yang tinggi, meskipun amplitudo dapat dikontrol dan dipilih berdasarkan kualitas larutan yang disonikasi. Gerakan cepat *probe* menimbulkan efek yang disebut kavitasi.

Ultrasonik adalah suara atau getaran dengan frekuensi yang terlalu tinggi untuk bisa didengar oleh telinga manusia, yaitu kira-kira di atas 20 kHz. Hanya beberapa hewan, seperti lumba-lumba menggunakannya untuk komunikasi, sedangkan kelelawar menggunakan gelombang ultrasonik untuk navigasi. Dalam hal ini, gelombang ultrasonik merupakan gelombang ultra (di atas) frekuensi gelombang suara (sonik).

Gelombang ultrasonik dapat merambat dalam medium padat, cair dan gas. Reflektivitas dari gelombang ultrasonik ini di permukaan cairan hampir sama dengan permukaan padat, tapi pada tekstil dan busa, maka jenis gelombang ini akan diserap. Gelombang ultrasonik bila berada di dalam medium cair akan dapat menimbulkan kavitasi akustik. Selama proses kavitasi akan terjadi *bubble collapse* (ketidakstabilan gelembung), yaitu pecahnya gelembung kecil akibat suara. Akibatnya akan terjadi peristiwa hotspot yang melibatkan energi yang sangat tinggi. Hotspot adalah pemanasan lokal yang sangat intens yaitu sekitar 5000 K dengan tekanan sekitar 1000 atm, laju pemanasan dan pendinginannya bisa sangat cepat yaitu 10 K/s (Suslick, dkk. 1999).

Pemberian gelombang ultrasonik pada suatu larutan menyebabkan molekul-molekul yang terkandung di dalam larutan berosilasi terhadap posisi rata-ratanya. Larutan akan mengalami

regangan dan rapatan. Ketika energi yang diberikan oleh gelombang ultrasonik ini cukup besar, regangan gelombang bisa memecah ikatan antar molekul larutan, dan molekul larutan yang terpecah ikatannya ini akan menjerat gas-gas yang terlarut didalam larutan ketika timbul rapatan kembali. Akibatnya timbul bola-bola berongga atau gelembung-gelembung yang berisi gas yang terperangkap, yang dikenal dengan efek kavitasi. Gelembung-gelembung ini bisa memiliki diameter yang membesar hingga ukuran maksimumnya, kemudian berkonstraksi, mengecil sehingga berkurang volumenya, bahkan beberapa hingga menghilang seluruhnya

Semakin lama waktu sonikasi, ukuran partikel cenderung lebih homogen dan mengecil yang akhirnya menuju ukuran nanopartikel yang stabil serta penggumpalan pun semakin berkurang. Hal ini disebabkan karena gelombang kejut pada metode sonikasi dapat memisahkan penggumpalan partikel (*agglomeration*) dan terjadi dispersi sempurna dengan penambahan surfaktan sebagai penstabil (Betti, dkk. 2013).

II.4.1 Jenis-jenis Sonikasi

1. *Direct Sonication* atau sonikasi langsung (memasukkan *probe* langsung ke dalam pembuluh sampel) adalah cara yang paling umum untuk memproses sampel. Energi dialirkan dari *probe* langsung ke sampel dengan tinggi intensitas dan sampel diproses dengan cepat. Diameter ujung *probe* menentukan volume cairan yang dapat diproses secara efektif. Diameter ujung yang lebih kecil (*probe microtip*) memberikan sonikasi dengan intensitas yang lebih tinggi dan energi yang terfokus. Diameter ujung yang lebih besar dapat memproses volume yang lebih besar, tetapi menghasilkan intensitas yang lebih rendah. *Booster* dan *High Gain Horns* dapat digunakan untuk meningkatkan *output probe* yang memiliki diameter besar. *Probe* yang digunakan sebaiknya terbuat dari titanium.



Gambar II.7 Gambar dari *Direct sonication*

2. *Indirect sonication* atau sonikasi tidak langsung ini tidak menggunakan probe untuk dikontakkan dengan larutan. Teknik ini sering digambarkan sebagai *bath ultrasonic* intensitas tinggi. Energi ultrasonik dialirkan melalui *probe*, dan kontak dengan air lalu masuk ke dalam vessel yang berisi sampel. Sonikasi tidak langsung adalah metode sonikasi yang paling efektif untuk sampel yang berukuran sangat kecil karena resiko pembentukan busa dan kehilangan sampel dapat dihilangkan serta mencegah kontaminasi silang. Piala *horn* dan lempeng *horn* menunjukkan sonikasi tidak langsung ini sangat ideal untuk banyak pengaplikasian.

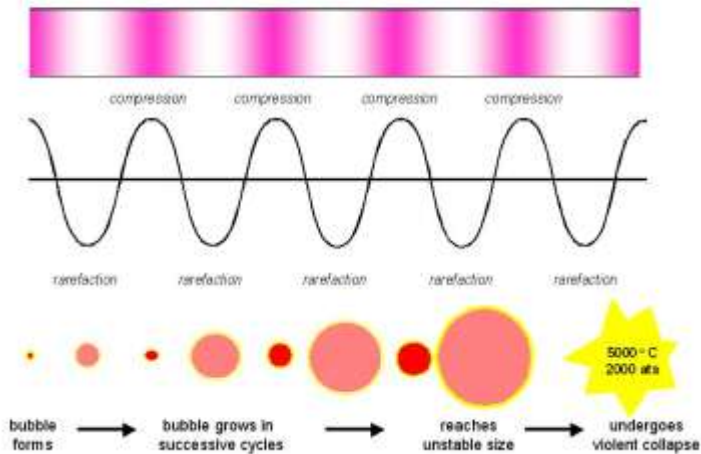


Gambar II.8 Alat untuk *Indirect Sonication*

II.4.2 Acoustic Cavitation

Daya ultrasonik meningkatkan perubahan kimia dan fisik dalam media cair melalui generasi dan pecah dari gelembung kavitasi. Seperti ultrasonik, gelombang suara disebarkan melalui serangkaian kompresi dan penghalusan gelombang induksi dalam molekul medium yang dilewatinya. Pada daya yang cukup tinggi siklus penghalusan dapat melebihi kekuatan menarik dari molekul cairan dan kavitasi gelembung akan terbentuk. Gelembung tersebut tumbuh dengan proses yang dikenal sebagai difusi yang dikoreksi yaitu sejumlah kecil uap (atau gas) dari media memasuki gelembung selama fase ekspansi dan tidak sepenuhnya dikeluarkan selama kompresi. Gelembung berkembang selama periode beberapa siklus untuk ukuran kesetimbangan untuk frekuensi tertentu digunakan. Ini adalah fenomena gelembung ketika pecah dalam siklus kompresi yang menghasilkan energi untuk efek kimia dan mekanik (Gambar II.9). Pecahnya gelembung kavitasi merupakan fenomena luar biasa yang disebabkan oleh kekuatan suara. Dalam sistem cair pada frekuensi ultrasonik 20kHz setiap pecahnya gelembung kavitasi bertindak sebagai lokal "hotspot" menghasilkan suhu sekitar 5.000 K dan tekanan lebih dari 1000 atmosfer.

ACOUSTIC CAVITATION



Gambar II.9 Generasi gelembung akustik

Menurut Gogate (2002) berkaitan dengan reaksi kimia, kavitasi dapat mempengaruhi hal berikut:

- Mengurangi waktu reaksi
- Meningkatkan *yield* dalam reaksi kimia
- Mengurangi "force" suhu dan tekanan
- Mengurangi periode induksi dan reaksi yang diinginkan
- Meningkatkan selektivitas
- Membangkitkan radikal bebas

II.4.3 Jenis Sistem Proses Sonikasi

Pada kavitasi gelembung memiliki berbagai efek dalam media cair tergantung pada jenis sistem di mana ia dihasilkan. Sistem ini secara garis besar dapat dibagi ke dalam cairan homogen, heterogen padat / cair dan heterogen cair / cair. Dalam sistem kimia ini tiga kelompok mewakili kebanyakan situasi pengolahan.

1. Sistem Homogen

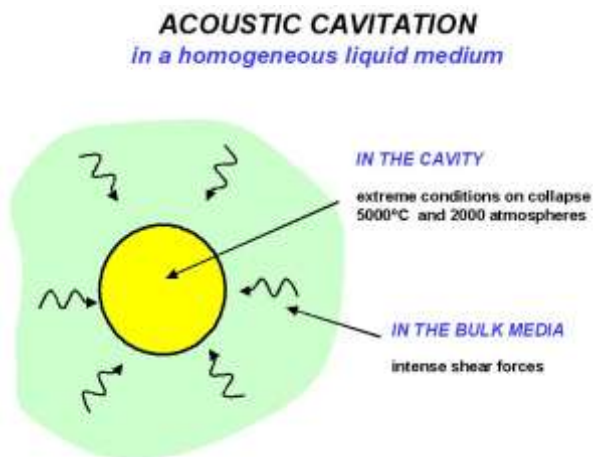
Sistem homogen adalah sistem yang terdiri dari campuran

bahan atau lebih dalam fase yang sama. Misalnya, sejumlah kecil garam (NaCl) dimasukkan kedalam air, garam perlahan akan menghilang. Garam yang telah dimasukkan larut dalam air membentuk suatu zat yang berbeda dengan sifat murninya.

Karakteristik sistem homogen antara lain:

- a. Bidang batas antar komponen penyusun tidak ada.
- b. Komposisi komponen penyusun di setiap bagian campuran sama.
- c. Komponen padat dan komponen cair tidak memisah.

Pada reaksi homogen fase cair, seluruh liquid berada di sekitar gelembung di mana gelembung menghasilkan gaya geser yang dapat menghasilkan efek mekanik dan dalam gelembung itu sendiri di mana berbagai jenis pembentukannya akan mengalami kondisi ekstrim dari suhu dan tekanan pada pecahnya gelembung menyebabkan efek kimia seperti yang dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar II.10 Kavitasi akustik dalam cairan homogen

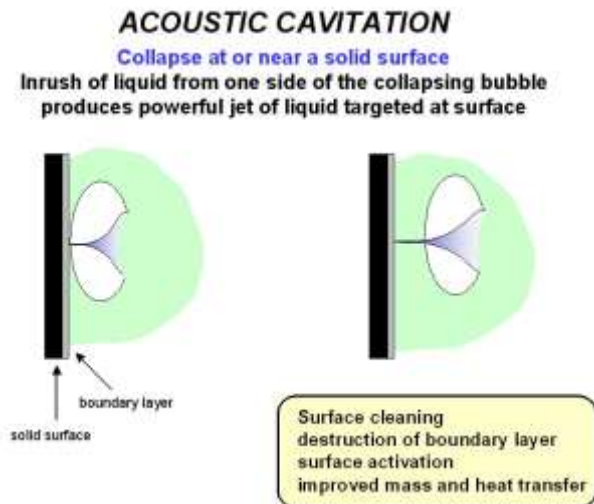
2. Sistem Heterogen

Sistem heterogen adalah sistem yang terdiri dari dua bahan atau lebih yang memiliki fasa yang berbeda, misalnya pasir yang dimasukkan kedalam air. Sistem ini merupakan suatu

campuran dengan fase yang berbeda yaitu pasir dalam ase padat dan air dalam fase cair. Karakteristik sistem heterogen antara lain:

- a. Ada bidang batas antar komponen penyusunnya.
- b. Komposisi komponen penyusun disetiap bagian ampurannya tidak sama.
- c. Komponen padat akan memisah jika ditinggalkan.

Tidak seperti kavitasi yang memecahkan gelembung dalam *bulk* cairan, pecahnya gelembung kavitasi pada atau dekat dengan permukaan padatan pada sistem heterogen solid-liquid adalah tidak simetris karena permukaan memberikan resistensi terhadap aliran cairan dari sisi itu. Hasilnya adalah arus masuk cairan terutama dari sisi gelembung dari permukaan menghasilkan tumbukan cairan yang kuat (Gambar II.11). Efeknya adalah setara dengan pengaliran tekanan tinggi dan merupakan penyebab ultrasonik digunakan untuk membersihkan. Efek ini juga dapat mengaktifkan katalis padat dan meningkatkan massa dan transfer panas ke permukaan oleh gangguan dari lapisan batas antar muka.



Gambar II.11 Kavitasi pecahnya gelembung pada atau dekat permukaan padatan pada sistem heterogen

II.5 Hidrotermal

Reaksi hidrotermal yaitu reaksi hidrolisis yang terjadi dalam air pada suhu tinggi (*Hot Compressed Water*) diikuti dengan reaksi termal (Sasaki, dkk, 1998). *Hot Compressed Water* (HCW) merupakan air yang berada pada daerah *subcritical* (di antara titik didih dan titik kritis) dan *supercritical* (di atas titik kritis). Air pada kondisi ini mempunyai sifat fisik yang jauh berbeda dengan air pada kondisi lingkungan. Pada daerah di atas suhu lewat jenuh, *range* ikatan hidrogen pada air akan mengalami penurunan sehingga kepolaran air berkurang. Menurunnya kepolaran air menyebabkan kelarutan bahan organik dan gas-gas terhadap air pada kondisi ini meningkat. Selain itu, perubahan sifat air juga dapat digunakan sebagai indikator adanya perubahan dari karakteristik reaksi yang terjadi dalam air. Perubahan karakteristik dapat dilihat dari mekanisme reaksi ionik yang berubah menjadi reaksi radikal bebas dengan air sebagai penggeraknya (Arai, 2002).

II.6 Air Subkritis

Saat kondisi mendekati titik kritis, air memiliki beberapa sifat yang menarik. Diantaranya adalah air dapat berperan sebagai pelarut (*solvent*) dan medium dalam reaksi kimia. Air (H_2O) merupakan pelarut yang sangat sering digunakan untuk senyawa – senyawa ionik maupun polar, seperti garam – garam anorganik, alkohol, asam karboksilat dll., karena air subkritis merupakan media yang tepat untuk reaksi cepat, homogen, dan efisien. Akibatnya, selama beberapa dekade terakhir, telah ada minat yang kuat dalam menggunakan air subkritis sebagai media pelarut dan reaksi untuk konversi biomassa. Tabel II.1 daftar beberapa sifat air sub-dan superkritis.

Tabel II.1 Properti air pada berbagai kondisi

	Air normal	Air	Sub-kritis	Air	Super-kritis
Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	25	250	350	400	400
Tekanan (MPa)	0,1	5	25	25	50
Densitas, ρ (g cm^{-3})	1	0,80	0.6	0,17	0,58
Konstanta dielektrik, ϵ (F m^{-1})	78,5	27,1	14.07	5,9	10,5
Produk ionic, pK_w	14,0	11,2	12	19,4	11,9
Kapasitas panas C_p ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	4,22	4,86	10,1	13,0	6,8
Viskositas dinamik, η (mPa s)	0,89	0,11	0.064	0,03	0,07

(Toor, 2011)

Beberapa hal yang mempengaruhi kelarutan air ini diantaranya adalah adanya ikatan hidrogen. Beberapa senyawa yang terbentuk dari ikatan kovalen yang memiliki ikatan hidrogen akan larut secara sempurna dalam air dalam segala perbandingan.

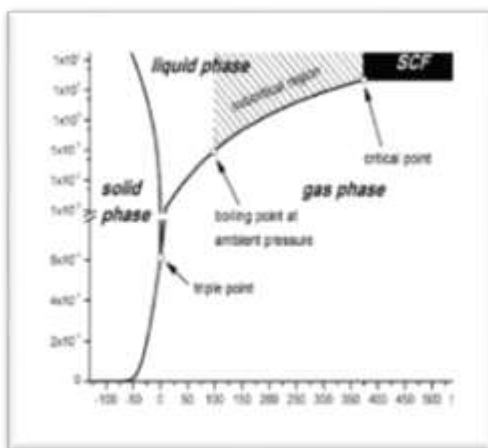
Pada saat terdapat ikatan antara atom O dan H, maka atom O yang sangat elektronegatif akan mempengaruhi atom H. Sehingga seolah-olah akan terbentuk kutub pada ikatan antara atom O dan H. Hal ini akan mengakibatkan terbentuknya dipol – dipol sehingga menimbulkan terbentuknya jembatan hidrogen diantara molekul – molekul yang bercampur. Selain itu kelarutan dari garam –garam anorganik juga dipengaruhi oleh harga konstanta dielektrik dari air. Konstanta dielektrik meningkat seiring dengan peningkatan temperatur.

Air efektif menghilangkan garam anorganik. Pada reaksi anorganik, air digunakan sebagai pelarut reaktan dan air adalah amphoterik (asam dan basa) dan nucleophilic. Pada suhu dan tekanan standar, steam murni berkesetimbangan dengan air fase cairnya. Air pada keadaan superkritis dapat digunakan sebagai

pengganti pelarut organik, sekalipun pada suhu dan tekanan normal tidak banyak senyawa organik yang dapat dilarutkan oleh air. Air mempunyai titik kritis 647,3 K dan 22,064 MPa atau 218,3 atm (Smith dkk, 2001).

Air Subkritis atau dikenal sebagai *Hot Compressed Water* (air panas dan bertekanan) juga dikenal sebagai air superjenuh adalah air yang berada pada fasa cair di bawah tekanan, dan suhu antara titik didih dan suhu kritis (374°C) (Kruse dkk, 2007). Dibawah titik kritis, produksi ion dari poses disosiasi diri sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya mengalami peningkatan seiring peningkatan temperatur.

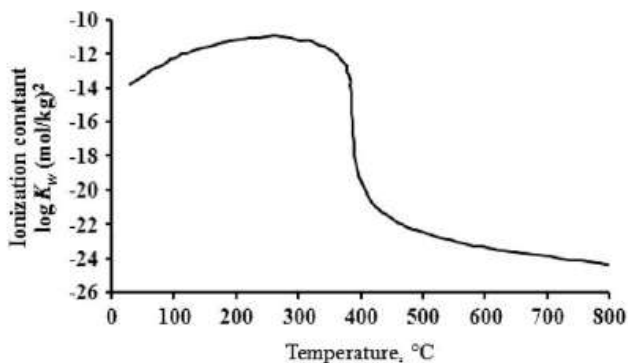
Berikut adalah persamaan kesetimbangan dari reaksi disosiasi air, $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ dengan konstanta disosiasi K_w (Underwood, 1999)



Gambar II.12 Diagram fase H_2O

Peningkatan temperatur hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hidronium (H_3O^+) dan ion hidroksida (OH^-) hingga 100 kali lipat sehingga bermacam – macam reaksi dengan air semakin mungkin terjadi, dan hal ini mengikuti hukum arrhenius mengenai konstanta kecepatan reaksi.

Tingginya produk ionisasi menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut terdapat presensi asam kuat dan basa kuat secara bersamaan (Arai, 2002). Keadaan ini menjadikan kegunaan air semakin luas, disebabkan sifat asam dan basa yang semakin kuat. Sehingga air dapat berperan sebagai katalisator, degradator, oksidator dll. Komponen organik teroksidasi dengan sangat cepat tanpa menghasilkan bahan racun, dan kadang-kadang menghasilkan pembakaran. Beberapa tipe reaksi, dimana air sebagai reaktan, katalis dan pelarut digambarkan oleh Katritzky dkk, 2008. Trigliserida dapat dihidrolisis menjadi asam lemak jenuh dan gliserol dengan air superjenuh pada 275°C (King dkk, 2008). Akan tetapi, presensi ion hidronium yang tinggi juga dapat meningkatkan korosifitas dari air. Pada daerah di atas suhu lewat jenuh, range ikatan hidrogen air akan mengalami penurunan.



Gambar II.13 Pengaruh suhu terhadap disosiasi air (Arai, 2002)

Pada keadaan ini, kepolaran air berkurang dan kelakuan air lebih menyerupai senyawa – senyawa organik seperti metanol atau etanol. Kelarutan bahan organik dan gas-gas terhadap air pada kondisi ini meningkat beberapa tingkat besarnya dalam keadaan ini pula, air berlaku sebagai pelarut untuk ekstraksi, reaktan, katalis untuk reaksi kimia dan pembersihan. Keadaan ini dapat dilihat berdasarkan gambar dibawah ini. Perubahan

daripada properti air ini juga dapat digunakan sebagai indikasi adanya perubahan dari karakteristi reaksi yang terjadi dalam air. Perubahan karakteristik adalah dari mekanisme reaksi secara ionik berubah menjadi reaksi radikal bebas yang dipromotori oleh air (Arai, 2002).

Kelarutan molekul organik sering kali menunjukkan kenaikan yang dramatis pada air sebagai akibat kenaikan suhu, se-bagian disebabkan oleh perubahan polaritas, sebagian yang lain karena kelarutan bahan meningkat dengan suhu. Bahan yang biasanya “tidak larut” dapat sangat larut pada air subkritis (Kruse dkk, 2007).

BAB III


METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang akan digunakan dalam penelitian ini terdiri dari: *pretreatment* batang jagung dengan proses delignifikasi alkali dibantu ultrasonik, sonikasi, dan hidrotermal. Dalam penelitian ini dilakukan beberapa kombinasi proses untuk mengetahui metode yang paling efektif. Kombinasi proses tersebut adalah kombinasi delignifikasi + hidrotermal dan kombinasi delignifikasi + sonikasi + hidrotermal. Sebelum dilakukan *pretreatment* delignifikasi ultrasonik batang jagung di *treatment* secara mekanik hingga berbentuk bubuk batang jagung berukuran 40 *mesh*. Kemudian dilakukan delignifikasi ultasonik menggunakan NaOH 2% w/v. Selanjutnya produk delignifikasi dipisahkan antara padatan dan liquidnya. Setelah itu padatan dikeringkan dengan oven pada suhu $\pm 105^{\circ}\text{C}$ selama 6 jam. Padatan dianalisa menggunakan SEM, XRD dan metode Chesson. Produk delignifikasi selanjutnya digunakan sebagai bahan baku proses sonikasi dan hidrotermal. Pada proses sonikasi digunakan campuran padatan hasil delignifikasi dan *aquadest* dengan konsentrasi 20 gr/L. Campuran *aquadest* dan selulosa dimasukkan dalam reaktor dan disonikasi selama 60 menit pada suhu 30°C . Produk hasil sonikasi digunakan sebagai bahan baku proses hidrotermal. Produk yang didapat dipisahkan antara padatan dan liquidnya. Kemudian liquid dianalisa menggunakan DNS dan padatan dianalisa menggunakan XRD dan SEM.

III.1 Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang digunakan adalah sebagai berikut:

Variabel tetap :

-  Proses Delignifikasi Ultrasonik
 - Suhu proses delignifikasi = 30°C (suhu ruang)
 - Konsentrasi NaOH = 2% w/v

- ✚ Proses Sonikasi
 - Suhu proses = 30°C (suhu ruang)
 - Waktu proses = 60 menit
- ✚ Proses Hidrotermal
 - Suhu Proses = 120°C
 - Tekanan gas N₂ = 100 bar

Variabel berubah :

- ✚ Proses Delignifikasi
 - Waktu = 30 dan 60 (menit)
- ✚ Proses Hidrotermal
 - Waktu hidrotermal = 40, 60, 80, 100, dan 120 (menit)

III.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

- Batang jagung (*corn stalk*)
- NaOH
- *Aquadest*
- Gas penekan N₂
- 3,5-Dinitrosalicylic acid (DNS)
- *Potassium sodium tartrate*
- *Glucose*
- H₂SO₄

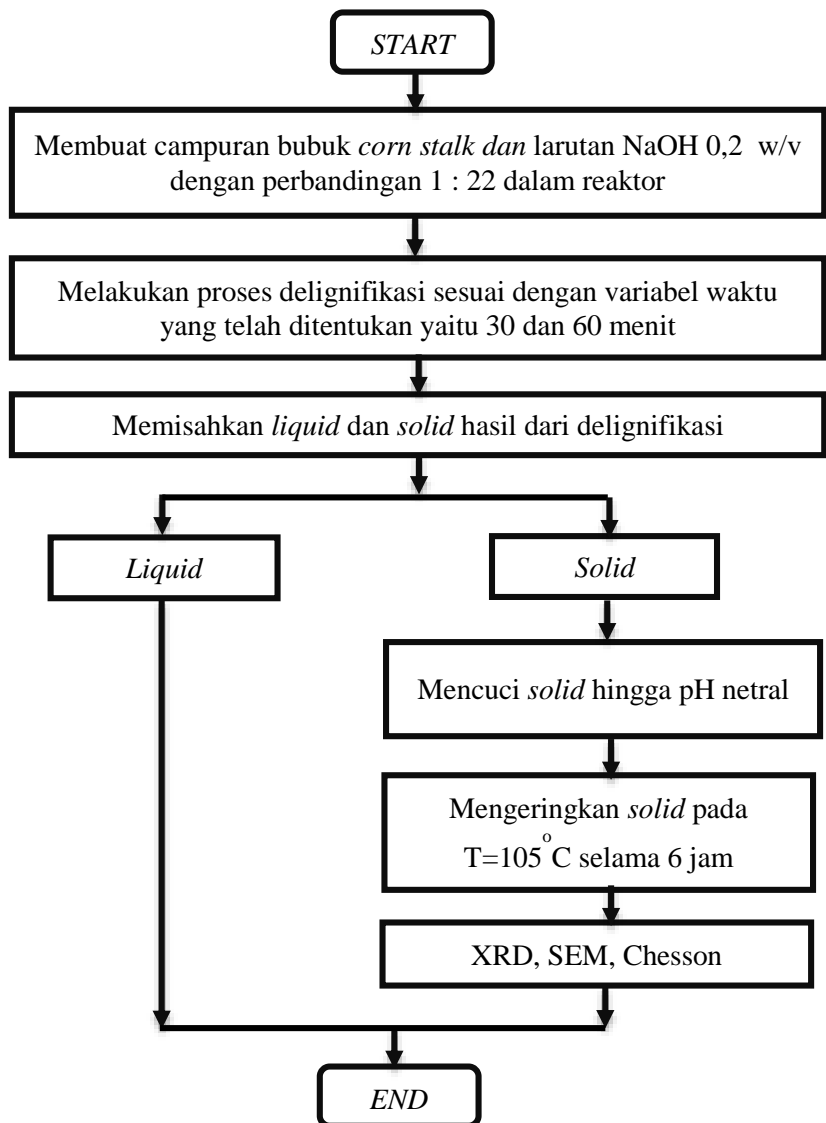
III.3 Prosedur Penelitian

III.3.1 Tahap persiapan bahan baku

1. Mengeringkan batang jagung dengan menjemur pada sinar matahari.
2. Menggiling batang jagung dengan mesin penggiling.
3. Mengayak dengan menggunakan *screener* berukuran 40 mesh. Padatan yang lolos dari *screener* yang digunakan dalam penelitian ini.

III.3.2 Tahap *pretreatment* (delignifikasi) batang jagung

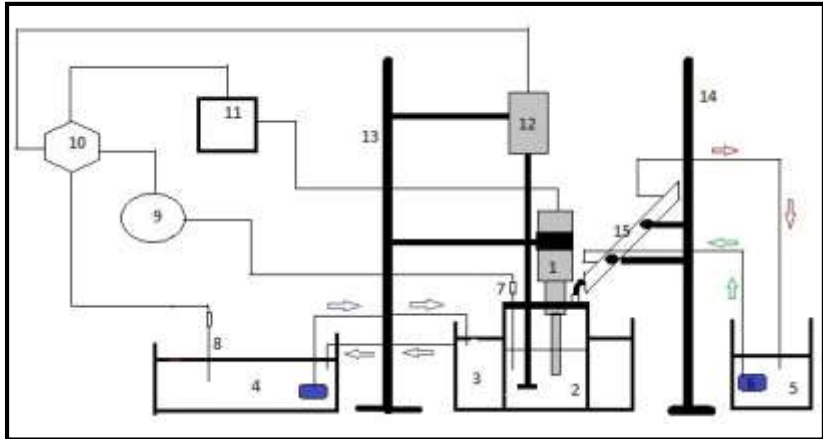
1. Tahap persiapan bahan
 - a. Menyiapkan campuran bubuk *corn stalk* dan larutan NaOH 2% w/v dengan perbandingan 1:22 w/v.
 - b. Mengaduk campuran bubuk batang jagung dengan larutan NaOH hingga homogen.
2. Tahap proses delignifikasi ultrasonik
 - a. Memasukkan campuran serbuk batang jagung dan larutan NaOH 2% w/v ke dalam reaktor sonikasi.
 - b. Melakukan delignifikasi dengan bantuan ultrasonik pada suhu 30°C selama 30 dan 60 menit.
 - c. Mendinginkan reaktor secara mendadak setelah proses sonikasi pada air dingin.
 - d. Memisahkan padatan dan liquid hasil proses delignifikasi.
 - e. Mencuci padatan menggunakan aquades hingga pH netral (pH 7).
 - f. Mengeringkan padatan pada oven dengan suhu 105°C selama 6 jam, lalu didinginkan pada suhu kamar dan kemudian disimpan dalam desikator.
 - g. Menganalisa sampel dengan dua metode antara lain :
 - a) Analisa Chesson untuk mengetahui kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin pada sampel setelah proses delignifikasi.
 - b) Analisa SEM untuk mengetahui morfologi sampel setelah proses delignifikasi.
 - c) Analisa XRD untuk mengetahui kristalinitas sampel setelah proses delignifikasi.



Gambar III.1 Diagram Alir Proses Delignifikasi Ultrasonik

III.3.2.1 Peralatan Penelitian

Proses delignifikasi ultrasonik



Gambar III.2 Peralatan delignifikasi ultrasonik

Keterangan:

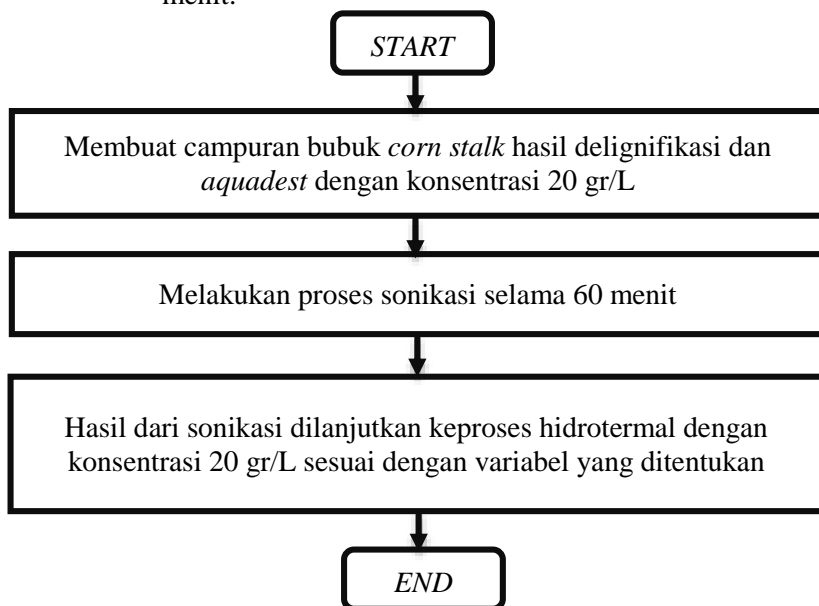
- | | |
|------------------------------------|---------------------------|
| 1. Probe Sonikasi | 8. Thermocouple waterbath |
| 2. Beaker glass (reaktor sonikasi) | 9. Controller temperature |
| 3. Waterbath untuk air kondensor | 10. Sumber listrik |
| 4. Waterbath sirkulasi | 11. Generator ultrasonik |
| 5. Waterbath sirkulasi | 12. Motor pengaduk |
| 6. Pompa | 13. Statif |
| 7. Thermocouple reaktor | 14. Statif |
| | 15. Kondensor refluks |

Spesifikasi :

Alat ultrasonik: *high-intensity ultrasonic processor VCX 500* Sonics and Materials Inc, USA (500 W, 20 kHz, 50 % Amplitude) dilengkapi dengan *Titanium Alloy probe transducer*. Konverter dibuat dari *piezoelectric lead zirconate titanate crystals*.

III.3.3 Proses Sonikasi

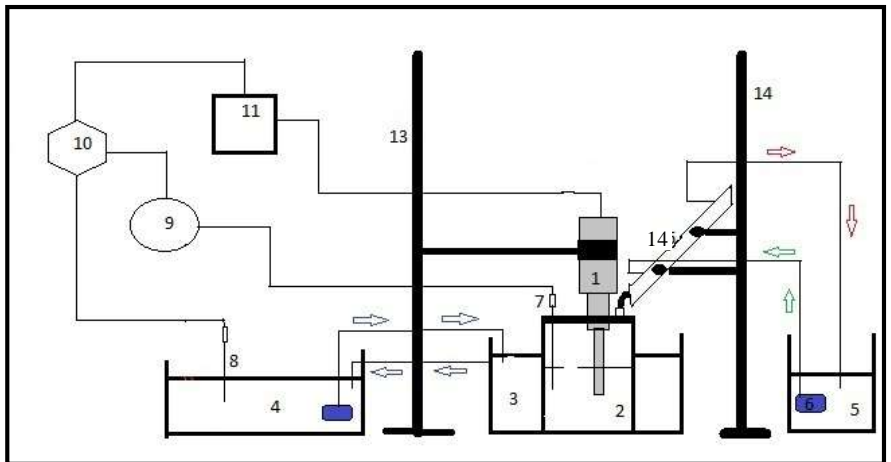
1. Tahap pembuatan larutan sampel
 - a. Menyiapkan campuran antara sampel padatan hasil delignifikasi ultrasonik dan *aquadest* dengan konsentrasi 20 gr/L.
 - c. Mengaduk campuran padatan sampel dengan *aquadest* hingga homogen.
2. Tahap proses sonikasi
 - a. Memasukkan campuran larutan sampel ke dalam reaktor sonikasi.
 - b. Melakukan sonikasi pada suhu 30°C selama 60 menit.



Gambar III.3 Diagram Alir Proses Sonikasi

III.3.3.1 Peralatan Penelitian

Proses sonikasi



Gambar III.4 Peralatan sonikasi

Keterangan:

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1. <i>Probe</i> Sonikasi | 8. <i>Thermocouple</i> waterbath |
| 2. <i>Beaker glass</i> (reaktor sonikasi) | 9. <i>Controller temperature</i> |
| 3. <i>Waterbath</i> sirkulasi | 10. Sumber listrik |
| 4. <i>Waterbath</i> sirkulasi | 11. Generator ultrasonik |
| 5. <i>Waterbath</i> untuk air kondensor | 12. Statif |
| 6. Pompa | 13. Statif |
| 7. <i>Thermocouple</i> reaktor | 14. <i>Kondensor refluks</i> |

III.3.4 Proses Hidrotermal

A. Persiapan Reaktan

4 sampel yang diproses:

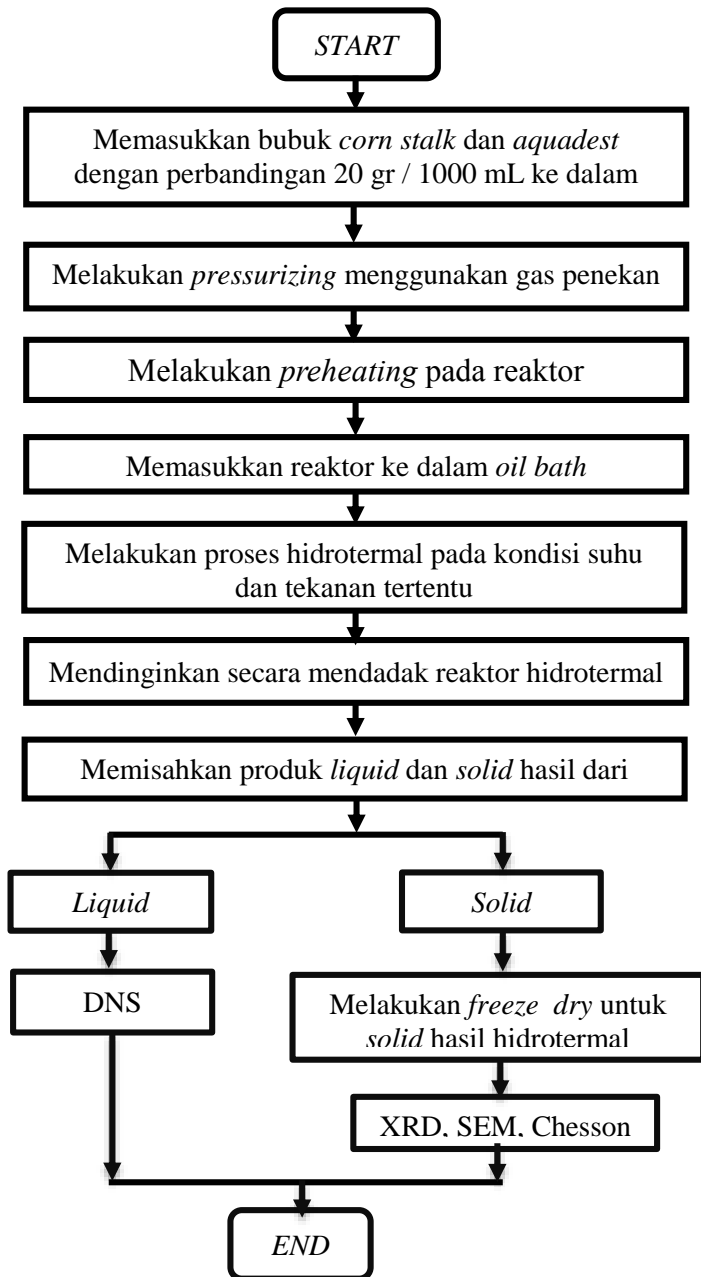
1. Campuran *raw material* dan *aquadest* dengan konsentrasi 20 gr/L.
2. Campuran produk delignifikasi dan *aquadest* dengan

konsentrasi 20 gr/L.

3. Produk dari hasil delignifikasi + sonikasi sebanyak 16 mL.

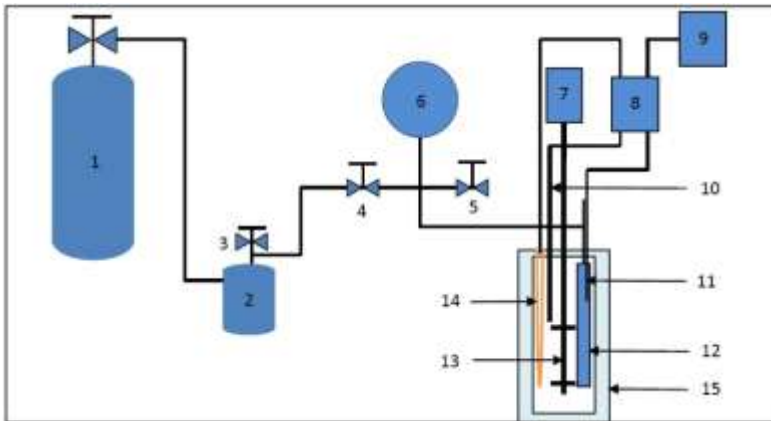
B. Proses Hidrotermal

1. Memasukkan sampel pada reaktor *batch*.
2. Melakukan *pressurizing* dengan menggunakan gas N₂ hingga 100 bar.
3. Melakukan cek kebocoran pada sistem reaktor menggunakan air sabun.
4. Melakukan *preheating* untuk reaktor pada suhu 89°C.
5. Memasukkan reaktor pada *oil bath*.
6. Setelah variabel waktu reaksi yang telah ditentukan reaktor didinginkan mendadak sampai temperatur ruang untuk menghentikan reaksi.
7. *Valve* no.5 yang menuju ke udara dibuka perlahan – lahan untuk menurunkan tekanan.
8. Setelah tekanan atmosferik tercapai, reaktor dilepaskan dari rangkaian alat.
9. Sampel diambil dari reaktor.
10. Produk padatan dan liquid dipisahkan.
11. Produk padatan dianalisa menggunakan XRD dan SEM, sedangkan produk liquid dianalisa menggunakan DNS untuk mengetahui kadar glukosa.



Gambar III.5 Diagram Alir Proses Hidrotermal

III.3.4.1 Peralatan hidrotermal



Gambar III.6 Peralatan Hidrotermal

Keterangan

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. Tabung N ₂ | 9. Sumber listrik |
| 2. Gas booster | 10. Thermocouple oil bath |
| 3. Safety valve | 11. Thermocouple reaktor |
| 4. Valve menuju reaktor | 12. Reaktor hidrotermal |
| 5. Valve menuju ke udara | 13. Impeller |
| 6. Pressure gauge | 14. Heater |
| 7. Motor pengaduk | 15. Oil bath |
| 8. Controller temperature | |

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor *batch* yang terbuat dari *tubing stainless steel* jenis *super duplex*. *Tubing* diperoleh dari *Swagelok*. Dimensi dari reaktor antara lain, diameter luar 1/2 in, diameter dalam 0,9398 in, panjang 29 cm dengan volume 20 mL. Di dalam reaktor dipasang *thermocouple* tipe K dengan ukuran 1/16 in sebagai sensor *temperature controller* agar suhu di dalam reaktor sesuai dengan *setting point*. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* (Hanyo) dengan pembacaan tekanan maksimum 350 kg_f/cm².

III.4 Analisis Produk

1. Analisa Padatan

Produk padat yang dihasilkan oleh proses delignifikasi, sonikasi dan proses hidrotermal dilakukan analisis SEM, *Chesson*, dan XRD.

- *Chesson* dilakukan untuk mengetahui kadar selulosa, hemiselulosa, dan lignin secara gravimetri.
- SEM dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi dari bahan baku sebelum dan setelah proses delignifikasi menggunakan sonikasi.
- XRD untuk mengetahui struktur kristal dari bahan baku yang dihasilkan.

2. Analisa Liquid

- Liquid hasil proses hidrotermal dianalisa menggunakan metode DNS.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

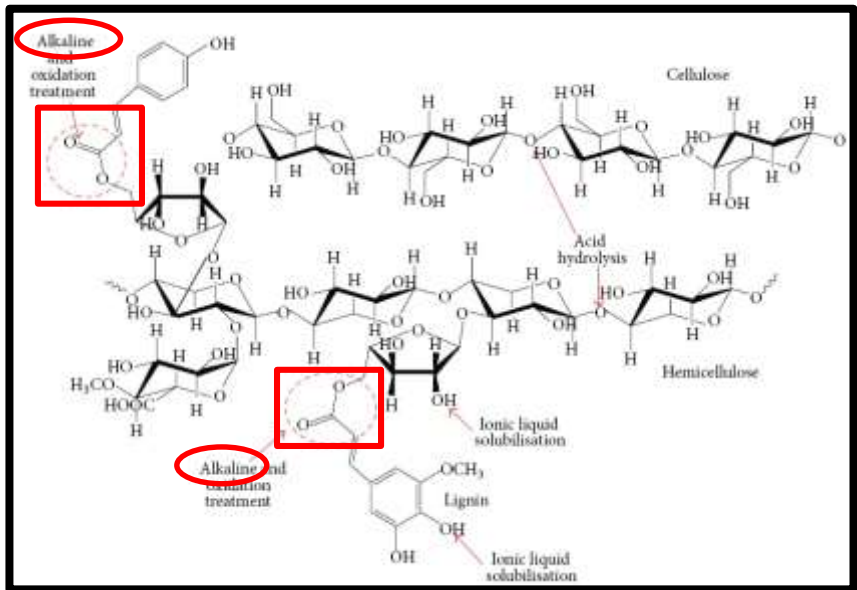
HASIL DAN PEMBAHASAN

Glukosa dapat diproduksi dari beberapa bahan baku biomassa yang berbeda, bahan baku kaya sukrosa seperti tebu, bahan tepung seperti biji jagung, dan biomassa lignoselulosa seperti *corn stalk*. Lignoselulosa biomassa biasanya terdiri dari selulosa, hemiselulosa dan lignin (Rehman, dkk. 2012). Hanya selulosa dan hemiselulosa yang dapat diubah menjadi gula (glukosa). Tetapi pada hemiselulosa terdapat gugus lain selain glukosa, sehingga pada umumnya akan lebih mudah mendegradasi selulosa menjadi glukosa. Sebelum selulosa didegradasi, diperlakukan *pretreatment* untuk menghilangkan lignin. *Pretreatment* yang digunakan yaitu delignifikasi ultrasonik menggunakan NaOH 2%. Untuk mendegradasi selulosa maka akan dilakukan proses hidrotermal dan kombinasi proses sonikasi + hidrotermal. Hasil dari proses delignifikasi maupun hidrotermal dan kombinasi proses sonikasi + hidrotermal dipisahkan antara padatan dan *liquidnya*. Padatan dikeringkan kemudian dianalisa dengan menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*), analisa SEM (*Scanning Electron Microscopy*) serta metode *Chesson-Datta*. Sedangkan *liquidnya* akan dianalisa menggunakan analisa DNS.

IV.1 Hasil Analisa Chesson

Dalam menghasilkan glukosa dari biomassa seperti *cornstalk* perlu dilakukan perlakuan awal agar diperoleh glukosa dengan konsentrasi yang tinggi. Hal ini dikarenakan di dalam *cornstalk* terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Adanya kadar lignin yang tinggi dapat menghalangi proses pemotongan selulosa menjadi glukosa (Lee, dkk. 2014). Salah satu cara penghilangan lignin adalah dengan cara delignifikasi. Delignifikasi yang umum digunakan selama ini adalah dengan alkali (Lee, dkk. 2014). Proses delignifikasi menggunakan alkali dapat ditingkatkan dengan bantuan ultrasonik (sonikasi) (Filson, 2009). Gelombang ultrasonik yang mengenai media cair

menyebabkan kavitasi yang akan menyebabkan adanya kondisi ekstrim yaitu tekanan dan suhu yang sangat tinggi. Gelombang ultrasonik menyebabkan homolisis dari rantai lignin-karbohidrat yang akan dapat melarutkan lignin. (Preeti, dkk. 2013). Selain itu, gelombang ultrasonik bila berada di dalam medium cair akan dapat menimbulkan kavitasi akustik. Selama proses kavitasi akan terjadi *bubble collapse* (ketidakstabilan gelembung), yaitu pecahnya gelembung kecil akibat suara. Akibatnya akan terjadi peristiwa hotspot yang melibatkan energi yang sangat tinggi. Suhu yang sangat tinggi dan tekanan dapat menghancurkan struktur kristal bahan padat (Suslick, 1990). Pada proses delignifikasi bahan material yang padat dan kristalin dapat diturunkan kristalinitasnya (Lee, dkk. 2014). Proses delignifikasi ultrasonik dilakukan dengan menggunakan alkali (NaOH) yang bertujuan untuk merusak struktur lignin sehingga membebaskan selulosa yang terdapat pada jaringan lignoselulosa dan selulosa akan lebih muda didegradasi saat proses sonikasi/hidrotermal (Enari, 1983; Marsden dan Grey, 1986; Gunam dan Antara 1999). Dipilih alkali NaOH karena secara utama dapat menghilangkan lignin, menghilangkan hemiselulosa, tidak menimbulkan pembentukan inhibitor, dan dapat merenggangkan struktur selulosa. Mekanisme yang terjadi antara alkali dan lignin melibatkan reaksi saponifikasi ikatan intermolekul ester yaitu ikatan xilan (hemiselulosa) dan lignin. Selain itu, *pretreatment* menggunakan alkali melibatkan pemutusan dua tipe dari ikatan aryl ester: $C_{aliphatic} - O - C_{aromatic}$ dan $C_{aromatic} - O - C_{aromatic}$, yang akan menghasilkan asam ferulic dan asam p-coumaric (Lee, dkk. 2014). Bagian lignin yang bereaksi dengan NaOH bisa dilihat di gambar IV.1.



Gambar IV.1 Efek *alkaline pretreatment* pada lignin

Proses *pretreatment* penghilangan lignin pada *corn stalk* ini dilakukan dengan memasukkan bubuk *corn stalk* ke dalam larutan NaOH 2% dengan perbandingan 1:22 (w/v) pada suhu 30°C selama 30 menit dan 60 menit. Frekuensi sonikasi yang digunakan sebesar 20 kHz. Setelah proses delignifikasi, warna larutan dalam reaktor semakin pekat (*black liquor*). Hal ini dikarenakan lignin yang terdapat pada *corn stalk* larut dalam larutan NaOH yang dapat dibuktikan dengan melakukan analisa menggunakan metode Chesson-Datta. Metode *Chesson-Datta* digunakan untuk mengetahui kadar lignin, selulosa dan hemiselulosa dari bahan bubuk batang jagung.

Tabel IV.1 Hasil analisa dengan Metode Chesson-Datta

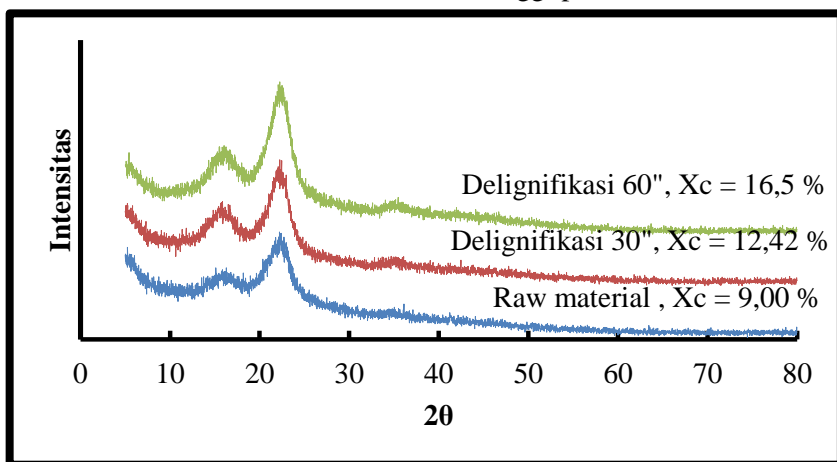
Komponen	Raw	Delignifikasi 30	Delignifikasi 60
Selulosa	32,65 %	51,57 %	52,64 %
Hemi	27,40 %	28,89 %	30,07 %
Lignin	12,87 %	11,54 %	10,84 %
Ash	27,08 %	8 %	6,46 %

Berdasar dari tabel diatas dapat didapatkan data bahwa kandungan raw material awal adalah 32,65% selulosa, 27,40% hemiselulosa, 12,87% lignin dan 27,08% ash. Analisa tersebut memperlihatkan kandungan terbesar dari lignoselulosa batang jagung merupakan selulosa sebesar 32,65%. Setelah dilakukan proses delignifikasi selama 30 dan 60 menit terlihat adanya perubahan komposisi dari lignoselulosa batang jagung. Dari delignifikasi 30 menit didapatkan kadar selulosa yang semula hanya 32,65% meningkat menjadi 51,57% dan setelah proses deignifikasi 60 menit kadar selulosa menjadi sebesar 52,64%. Pada delignifikasi ini juga mempengaruhi kadar hemiselulosa dan lignin yang terkandung dalam lignoselulosa batang jagung, terlihat dari hasil analisa menggunakan metode Chesson-Datta tersebut kadar lignin pada batang jagung semakin menurun setelah proses delignifikasi. Tetapi fraksi hemiselulosa semakin meningkat. Hal ini dikarenakan hemiselulosa mempunyai kelarutan yang minor di dalam larutan alkali NaOH (Lee, dkk. 2014). Penurunan kadar lignin masing-masing proses menjadi sebesar 11,54% pada delignifikasi 30 menit dan menjadi 10,84 % pada delignifikasi 60 menit.

Proses delignifikasi terbukti dapat melarutkan lignin sehingga dapat meningkatkan kadar selulosa dalam lignoselulosa. Hal tersebut dikarenakan sifat dari lignin yang amorf dan dapat terlarut dalam proses delignifikasi menggunakan larutan NaOH yang dibantu oleh gelombang ultasonik. Sedangkan sifat selulosa yang kristalin menyebabkan selulosa tetap kuat dan tidak terlarut dalam alkali (Preeti, dkk. 2013).

IV.2 Hasil Analisa XRD (X-Ray Diffraction)

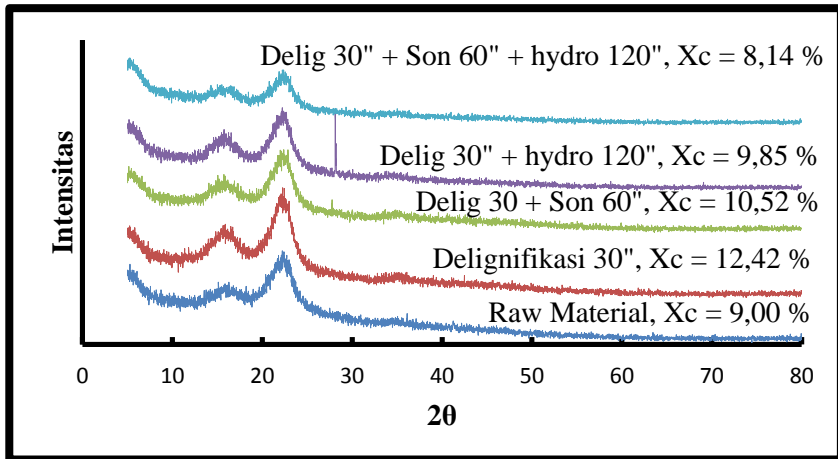
Analisa XRD (X-Ray Diffraction) digunakan untuk mengetahui kristalinitas *corn stalk* yang dihasilkan dari perlakuan tiap-tiap proses. Hasil analisa XRD pada raw material dan material hasil *pretreatment* delignifikasi dapat dilihat pada gambar IV.2. Kristalinitas raw material lebih rendah jika dibandingkan dengan hasil proses delignifikasi 30 dan 60 menit. Hasil XRD delignifikasi 60 menit menunjukkan kristalinitas yang paling tinggi dibandingkan dengan kristalinitas raw material maupun material hasil delignifikasi 30 menit. Pada lignoselulosa, nilai kristalinitas diukur dari jumlah relatif daerah kristalin pada selulosa (Preeti, dkk. 2013). Dengan demikian kadar atau persentase selulosa yang tinggi pada material menyebabkan kristalinitas material tersebut semakin tinggi pula.



Gambar IV.2 Hasil analisa XRD proses delignifikasi

Dari gambar IV.2 didapatkan hasil berupa kristalinitas selulosa dari *corn stalk* sebelum delignifikasi sebesar 9,00% dan setelah proses delignifikasi terjadi peningkatan kristalinitas menjadi 12,42% untuk waktu 30 menit dan 16,5% untuk waktu 60 menit. Terjadinya peningkatan kristalinitas sesudah proses

delignifikasi dikarenakan material yang *amorf* dari lignoselulosa yaitu sebagian hemiselulosa dan lignin telah hilang sehingga dalam bahan hanya tersisa selulosa yang kristalin (Preeti, 2013). Secara umum fibril selulosa berikatan dengan cabang-cabang hemiselulosa. Dibandingkan dengan selulosa, hemiselulosa lebih mudah dilarutkan. Dengan hilangnya hemiselulosa menyebabkan fraksi selulosa pada lignoselulosa meningkat (Lee, dkk. 2014).



Gambar IV.3 Hasil analisa XRD pada raw material, hasil *pretreatment* delignifikasi 30 menit, dan hasil kombinasi *pretreatment* delignifikasi 30 menit + hidrotermal 120 menit, hasil kombinasi *pretreatment* delignifikasi 30 menit + sonikasi 60 menit, dan hasil kombinasi *pretreatment* delignifikasi 30 menit + sonikasi 60 menit + hidrotermal

Pada gambar IV.3 dapat dilihat hasil analisa XRD material pada berbagai proses. Pada hasil analisa XRD gambar 4.3 tersebut kristalinitas material dapat dibandingkan antara raw material dan material yang telah mengalami berbagai kombinasi proses. Kristalinitas raw material sebesar 9,00 % meningkat menjadi 12,42% setelah mengalami proses delignifikasi. Hal tersebut dapat dijelaskan dengan telah menghilangnya bagian-

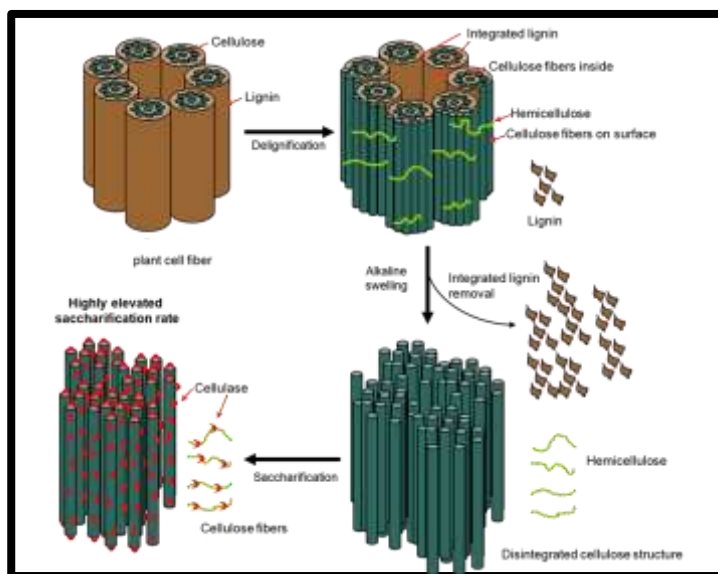
bagian lignoselulosa yang amorf seperti sebagian hemiselulosa dan lignin, sehingga menyisakan daerah selulosa yang kristalin (Preeti, dkk. 2013). Sedangkan setelah kombinasi proses delignifikasi dan sonikasi, kristalinitas *corn stalk* turun menjadi 10,52%. Hal tersebut dapat dikarenakan oleh kavitasi yang terjadi akibat gelombang ultasonik yang mengenai bahan lignoselulosa seperti yang telah diungkapkan oleh Pinjari dan Pandit pada 2010 bahwa metode sonikasi sangat efisien dalam mengurangi kristalinitas *nature cellulose* yang sangat kristal. Hal ini merupakan pengaruh dari pecahnya gelembung kavitasi yang terbentuk akibat gelombang ultrasonik, sehingga menimbulkan efek kimia dan fisika.

Hasil analisa XRD pada material yang telah mengalami kombinasi proses delignifikasi dan hidrotermal menunjukkan kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan dengan material kombinasi delignifikasi dan sonikasi. Pada material hasil kombinasi proses delignifikasi dan sonikasi kristalinitasnya adalah 10,52% sedangkan untuk material hasil kombinasi proses delignifikasi dan hidrotermal kristalinitasnya sebesar 9,85%. Penurunan kristalinitas ini menunjukkan bahwa semakin banyak permukaan partikel selulosa yang terdegradasi. Degradasi ini menyebabkan terjadi perubahan daerah kristalin dan amorf. Bagian permukaan selulosa yang amorf akan dihidrolisis pertama kali dan diikuti dengan permukaan selulosa yang kristal. Proses ini terjadi berulang kali hingga degradasi selulosa tercapai sesuai dengan kondisi operasi (Zhao, 2007).

Demikian pula pada material yang telah mengalami kombinasi proses delignifikasi, sonikasi dan hidrotermal menunjukkan kristalinitas yang paling rendah diandingkan dengan material pada proses lainnya yaitu 8,14%. Hal tersebut dikarenakan daerah kristalin pada selulosa telah berubah menjadi daerah amorf saat proses sonikasi, sedangkan daerah amorf telah terdegradasi menjadi produk yang bisa larut dalam air dalam proses hidrotermal (Sasaki dkk, 2004).

IV.3 Hasil Analisa SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) merupakan analisa yang bertujuan untuk mengetahui perubahan struktur dan morfologi dari *corn stalk*. Gambar IV.5 (a) menunjukkan bahwa struktur dari *corn stalk* sebelum melalui *pretreatment* delignifikasi alkali dengan *ultrasound* masih terlihat rapat. Setelah *pretreatment* delignifikasi struktur *corn stalk* menjadi rusak seperti pada gambar IV.5 (b). Hal ini bisa diilustrasikan seperti gambar IV.4.

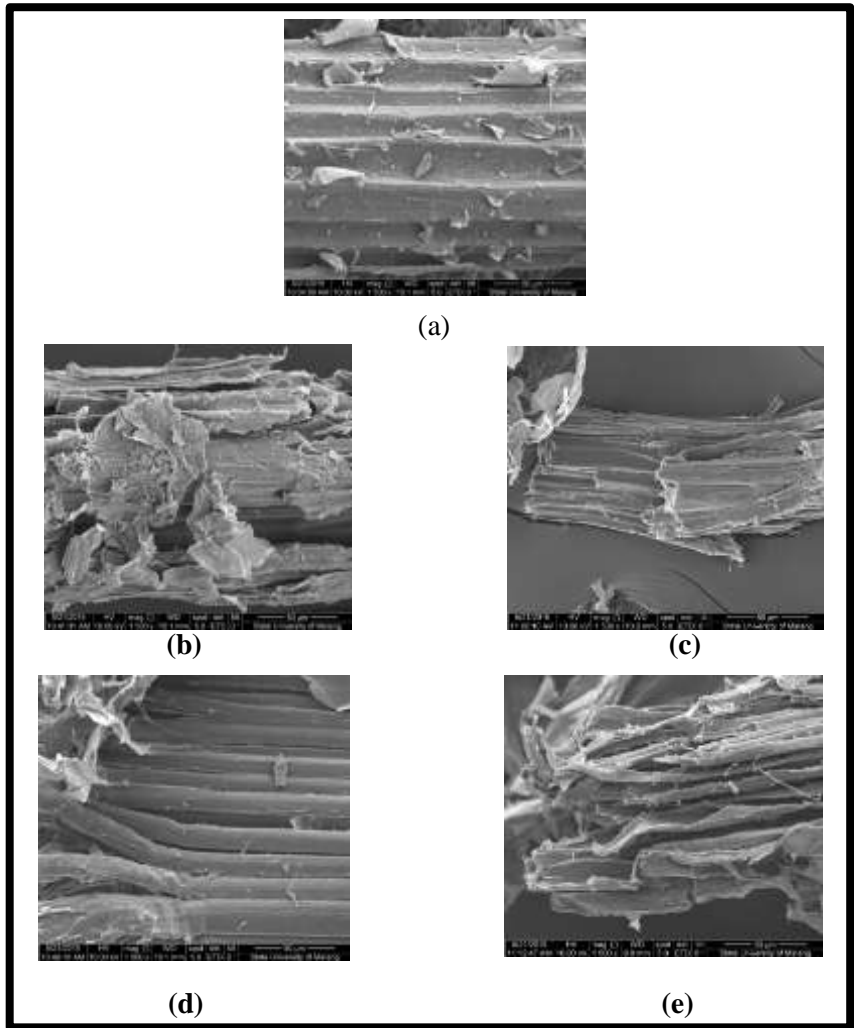


Gambar IV.4 Ilustrasi proses delignifikasi (Kahar P, 2013)

Setelah *corn stalk* didelignifikasi selama 30 menit kemudian dilanjutkan dengan proses hidrotermal, dimana setelah hidrotermal terlihat fibril-fibril selulosa pada gambar IV.5 (d). Fibril-fibril inilah yang akan didegradasi menjadi glukosa. Tetapi glukosa yang dihasilkan dari *pretreatment* delignifikasi dan proses hidrotermal relatif kecil. Hal ini disebabkan karena pada

saat didelignifikasi lignin dan hemiselulosa tidak semuanya hilang, hal ini sesuai dengan analisa data Chesson. Ketika dihidrotermal, proses penghilangan lignin dan hemiselulosa berlanjut hingga terlihat fibril selulosa dan sebagian kecil selulosa terdegradasi menjadi glukosa.

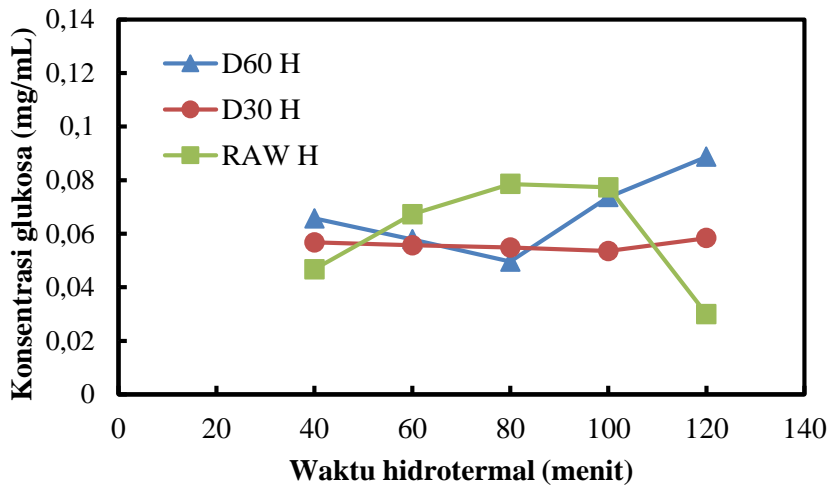
Untuk mnghasilkan glukosa yang besar, maka dilakukanlah proses sonikasi setelah *pretreatment* delignifikasi. Proses sonikasi dilakukan untuk meningkatkan kadar lignin yang hilang sehingga memudahkan *corn stalk* ketika didegradasi menjadi glukosa. Pada gambar IV.5 (c) struktur dari terluar *corn stalk* sudah mulai banyak kerusakan dan mulai terlihat fibril selulosanya, meski fibril selulosa masih terlihat ada yang melapisi. Menurut Pinjari dan Pandit tahun 2010, saat sonikasi terbentuk energi lokal yang besar akibat efek dari kavitasi. Besarnya energi sebanding dengan banyaknya intensitas gelembung yang pecah saat kavitasi. Maka dari itu semakin lama *corn stalk* mengalami sonikasi, semakin besar kerusakan pada *corn stalk* yang ditimbulkan akibat besarnya energi yang dilepaskan. Kemudian dilanjutkan dengan proses hidrotermal, dimana setelah hidrotermal terlihat fibril selulosa sudah mulai rusak. Hal ini sesuai dengan hasil XRD yang telah didapatkan. Setelah *pretreatment* delignifikasi, proses sonikasi dan hidrotermal derajat kristalinitas selulosa *corn stalk* menurun dengan ditandainya fibril selulosa yang mulai rusak.



Gambar IV.5 Hasil analisa SEM *corn stalk* dengan pembesaran 1500x (a) sebelum delignifikasi, (b) setelah delignifikasi 30 menit, (c) setelah delignifikasi 30 menit + sonikasi 60 menit, (d) setelah delignifikasi 30 menit + hidrotermal 120 menit, dan (e) setelah delignifikasi 30 menit, sonikasi 60 menit + hidrotermal 120 menit

IV.4 Hasil Analisa DNS

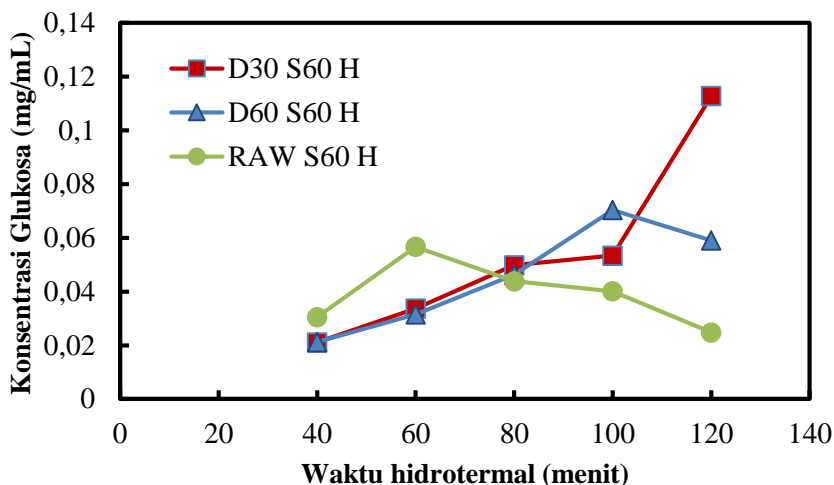
Dari hasil analisa DNS didapatkan grafik hubungan antara waktu hidrotermal dan konsentrasi glukosa.



Gambar IV.6 Hasil analisa DNS untuk kombinasi *pretreatment* delignifikasi dan proses hidrotermal pada $P = 100$ bar, $T = 120$ °C, dan pada berbagai waktu.

Dari gambar IV.6 dapat dilihat hasil analisa DNS untuk kombinasi *pretreatment* delignifikasi dan hidrotermal dalam berbagai variasi waktu. Pada material yang tanpa melalui proses delignifikasi tetapi langsung dihidrotermal, hasil analisa DNS menunjukkan konsentrasi glukosa yang cukup tinggi. Konsentrasi glukosa terus mengalami kenaikan seiring penambahan waktu hidrotermal. Konsentrasi terus naik hingga waktu hidrotermal 100 menit, tetapi apabila diteruskan ke waktu hidrotermal 120 menit hasil konsentrasi glukosa yang didapatkan turun secara signifikan. Hal ini terjadi karena berdasarkan analisa Chesson-Datta yang telah dilakukan, pada raw material terdapat kandungan selulosa dan hemiselulosa serta kandungan lignin yang tinggi.

Dibandingkan dengan selulosa, hemiselulosa lebih mudah untuk didegradasi (Lee, dkk. 2014). Sifat hemiselulosa yang lebih amorf dibandingkan dengan selulosa memungkinkan adanya degradasi pada hemiselulosa saat proses hidrotermal, sehingga sampai menit ke 100 hemiselulosa terdegradasi menjadi glukosa. Tetapi setelah menit ke 100 konsentrasi glukosa mengalami penurunan. Hal ini diduga bahwa hemiselulosa mengalami degradasi lanjutan. Hasil analisa kombinasi *pretreatment* delignifikasi 60 menit dan hidrotermal, konsentrasi glukosa pada waktu hidrotermal 40 hingga 80 menit cenderung mengalami penurunan konsentrasi, tetapi naik saat waktu hidrotermal 100 hingga 120 menit. Sedangkan untuk *pretreatment* delignifikasi 30 menit dan hidrotermal menunjukkan hasil konsentrasi relatif konstan selama waktu hidrotermal 40 menit hingga 120 menit, tetapi konsentrasi glukosa tertinggi berada pada waktu hidrotermal 120 menit. Konstannya nilai glukosa pada hasil material yang di delignifikasi 30 menit kemudian didegradasi di hidrotermal dapat dikarenakan pada saat di delignifikasi 30 menit berdasarkan analisa Chesson-Datta yang telah dilakukan, masih banyaknya kadar lignin dalam *corn stalk* hasil *pretreatment* delignifikasi 30 menit sehingga dalam proses hidrotermal, selulosa *corn stalk* yang terdegradasi menjadi glukosa masih sedikit. Degradasi menyebabkan struktur selulosa yang kristalin menjadi amorf (Zhao, 2007).



Gambar IV.7 Hasil analisa DNS untuk kombinasi *pretreatment* delignifikasi, proses sonikasi dan proses hidrotermal pada $P = 100$ bar, $T = 120$ °C, dan berbagai waktu.

Gambar IV.7 menunjukkan hasil analisa DNS dari kombinasi *pretreatment* delignifikasi, proses sonikasi dan proses hidrotermal. Untuk raw material yang tanpa *pretreatment* delignifikasi melainkan hanya di sonikasi dan hidrotermal terlihat konsentrasi glukosa pada waktu hidrotermal 60 menit merupakan konsentrasi tertinggi dan penambahan waktu hidrotermal menyebabkan penurunan konsentrasi glukosa. Jumlah konsentrasi glukosa tertinggi pada hasil proses ini relatif kecil apabila dibandingkan dengan kombinasi proses lainnya yaitu delinifikasi, sonikasi dan hidrotermal. Untuk material dengan perlakuan *pretreatment* delignifikasi 30 menit dan kemudian dilanjutkan dengan kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal menunjukkan konsentrasi glukosa semakin meningkat seiring penambahan waktu hidrotermal. Konsentrasi glukosa terendah ada pada saat waktu hidrotermal 40 menit dan konsentrasi glukosa tertinggi ada saat waktu hidrotermal 120 menit. Untuk hasil konsentrasi

glukosa pada material dengan *pretreatment* delignifikasi 60 menit, sonikasi 60 menit dan dilanjutkan dengan proses hidrotermal, konsentrasi glukosa meningkat seiring waktu penambahan waktu hidrotermal dan menurun pada hidrotermal selama 120 menit. Konsentrasi glukosa dapat terus meningkat seiring penambahan waktu hidrotermal dapat dikarenakan bagian permukaan selulosa yang amorf akan dihidrolisis pertama kali dan diikuti dengan permukaan selulosa yang kristal. Proses ini terjadi berulang kali hingga degradasi selulosa tercapai sesuai dengan kondisi operasi (Zhao, 2007).

Demikian pula pada material yang telah mengalami kombinasi proses delignifikasi 60 menit, sonikasi dan hidrotermal menunjukkan kadar glukosa yang terus bertambah seiring penambahan waktu hidrotermal, hingga menurun pada waktu hidrotermal 120 menit. Hal tersebut dikarenakan daerah kristalin pada selulosa telah berubah menjadi daerah amorf saat proses sonikasi, sedangkan daerah amorf telah terdegradasi menjadi produk yang bisa larut dalam air dalam proses hidrotermal (Sasaki dkk, 2004). Sehingga produk glukosa yang dihasilkan dapat meningkat seiring penambahan waktu hidrotermal. Konsentrasi tertinggi ada pada saat waktu hidrotermal 100 menit dan menurut saat waktu hidrotermal 120 menit. Hal ini menandakan bahwa glukosa telah terdegradasi menjadi produk lain.

Apabila dibandingkan, hasil analisa DNS antara kombinasi delignifikasi dan hidrotermal dengan kombinasi delignifikasi, sonikasi dan hidrotermal menunjukkan hasil *reducing sugar* tertinggi terdapat pada hasil kombinasi proses delignifikasi 30 menit, sonikasi 60 menit dan hidrotermal 120 menit. Hal tersebut dimungkinkan karena dengan adanya penambahan sonikasi pada perlakuan proses menyebabkan penurunan kristalinitas pada selulosa sehingga selulosa dapat lebih mudah di degradasi pada proses hidrotermal.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

1. Proses delignifikasi menyebabkan adanya penurunan kadar lignin pada *corn stalk*, kadar lignin pada raw material 12,87%, pada hasil delignifikasi 30 menit sebesar 11,54% dan pada hasil delignifikasi 60 menit sebesar 10,84%.
2. Konsentrasi gula pereduksi tertinggi didapatkan pada proses delignifikasi 60 menit + hidrotermal dengan waktu degradasi 120 menit sebesar 0,088 mg/mL.
3. Konsentrasi gula pereduksi tertinggi didapatkan pada proses delignifikasi 30 menit + Sonikasi 60 + hidrotermal dengan waktu degradasi 120 menit sebesar 0,124 mg/mL.

V.2 Saran

1. Perlu dilakukan analisa LC-MS untuk beberapa variabel.
2. Perlu dilakukan analisa HPLC untuk mengetahui kadar produk hasil degradasi selulosa.
3. Penambahan konsentrasi NaOH dan suhu pada proses delignifikasi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- H. V. Lee, S. B. A. Hamid, and S. K. Zain. 2014. *Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process*. Scientific World Journal. Volume 2014, Article ID 631013
- K. Sharma, S. Kuhar, R. Kuhad, P. Bhat, *Combinatorial approaches to improve plant cell wall digestion: possible solution for cattle feed problems*, in: R.C. Kuhad, A. Singh (Eds.), *Lignocellulose Biotechnology: Future Prospects*, IK International Publishing House Pvt. Ltd, New Delhi, 2007.
- P.B. Filson, B.E. Dawson-Andoh. 2009. *Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials*. *Bioresource Technology* 100 2259–2264.
- Pinjari, Pandit.. 2010. *Cavitation Milling of Natural Cellulose to Nanofibrils*. *Journal of Ultrasonics Nanochemistry*, Vol. 17, 845-852.
- Preeti B. Subhedar, Parag R. Gogate. 2013. *Alkaline and ultrasound assisted alkaline pretreatment for intensification of delignification process from sustainable raw material*. *India. Ultrasonics Sonochemistry* 21, 216–225.
- Rehman, dkk. 2012. *Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass*. *Korea Selatan*. 2012
- Rogalinski, dkk. 2007. *Hydrolysis Kinetics of Biopolymers in Subcritical Water*. *Journal of Supercritical Fluids* 46, 335–341.
- Sasaki, dkk. 1998. *Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water*. *Journal of Supercritical Fluids* 13, 261-268.
- Sharma, dkk. 2007. *Combinatorial approaches to improve plant cell wall digestion: possible solution for cattle feed*

- problems*. IK International Publishing House Pvt. Ltd, New Delhi.
- Suslick Kenneth S. 1994. *The Chemistry of Ultrasound*. Encyclopedia Britannica: Chicago, pp 138-155.
- Yan Zhao, dkk 2009. *Supercritical Hydrolysis of Cellulose for Oligosaccharide Production in Combined Technology*. Chemical Engineering Journal 150, 411-417.
- Y. Sun, J. Cheng. 2002. *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresource Technology 83. 1–11.
- Y. Zhang, E. Fu, J. Liang. 2008. *Effect of ultrasonic waves on the saccharification process of lignocellulose*. Chemical Engineering and Technology 31. 1510–1515.
- Zhang, dkk. 2010. *Dissolution Behaviour and Solubility of Cellulose in NaOH Complex Solution*. Carbohydrate Polymer. 81, 668-674.

APPENDIKS A

A.1 Pembuatan larutan

- a. Membuat larutan NaOH dengan konsentrasi 2% w/v sebanyak 500 mL.

$$\text{Massa NaOH} = 2\% \times 500 = 10 \text{ gr}$$

Jadi, larutan NaOH 2% w/v dibuat dengan memasukkan 10 gram NaOH kemudian ditambahkan *aquadest* hingga 500 mL.

- b. Membuat larutan selulosa dengan konsentrasi 20 gr/L dengan menimbang 2 gr selulosa kemudian ditambahkan *aquadest* hingga 100 mL.

- c. Membuat larutan H_2SO_4 0,5 M

- Mencari massa H_2SO_4 98%

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\% w/w}$$

$$\rho \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1,837 \text{ gr/mL}$$

$$V = 2500 \text{ mL}$$

$$m = \rho \times V = 1,837 \text{ gr/mL} \times 2500 \text{ mL} = 4592,5 \text{ gr}$$

$$m \text{ H}_2\text{SO}_4 = 98\% \times 4592,5 \text{ gr} = 4500,65 \text{ gr}$$

- Mol H_2SO_4 98%

$$\text{Mol} = m \text{ H}_2\text{SO}_4 : \text{BM H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{Mol} = 4500,65 \text{ gr} : 98,08 \text{ gr/mol} = 45,888 \text{ mol}$$

- Molaritas H_2SO_4 98%

$$M \text{ H}_2\text{SO}_4 = \text{mol} : V$$

$$M \text{ H}_2\text{SO}_4 = 45,888 \text{ mol} : 2,5 \text{ L} = 18,355 \text{ M}$$

- Membuat H_2SO_4 0,5 M dari H_2SO_4 18,355 M

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$18,355 \text{ M} \times V_1 = 0,5 \text{ M} \times 0,5 \text{ L}$$

$$V_1 = 0,01362 \text{ L}$$

Jadi, larutan H_2SO_4 0,5 M dibuat dengan memasukkan 13,62 mL H_2SO_4 98% kemudian ditambahkan *aquadest* hingga 500 mL.

A.2 Prosedur Analisa Kadar Selulosa, Hemiselulosa dan Lignin dengan Metode Chesson, datta 1981

- a. Satu gr sampel kering (berat a) ditambahkan 150 ml H_2O dan direflux pada suhu $100^{\circ}C$ dengan oil bath selama 1 jam
- b. Hasilnya disaring dengan kertas saring, residu yang berada di kertas saring dicuci dengan air panas 300 ml
- c. Residu kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu $60^{\circ}C$ sampai beratnya konstan dan kemudian ditimbang (berat b)
- d. Residu ditambahkan 150 ml H_2SO_4 1 N, kemudian direflux dengan oil bath selama 1 jam pada suhu $100^{\circ}C$
- e. Hasilnya disaring dan dicuci sampai netral (dengan air biasa sebanyak 300 ml) dan residunya dikeringkan hingga beratnya konstan. Berat ditimbang (berat c)
- f. Residu kering ditambahkan 10 ml H_2SO_4 72% dan dibiarkan pada suhu kamar selama 4 jam
- g. Ditambahkan 150 ml H_2SO_4 1N dan direflux pada suhu $100^{\circ}C$ dengan waterbath selama 1 jam pada pendingin balik
- h. Residu disaring dan dicuci dengan H_2O sampai netral (400 ml)
- i. Residu kemudian dipanaskan dengan oven pada suhu $60^{\circ}C$ sampai beratnya konstan dan ditimbang (berat d)
- j. Selanjutnya residu diabukan dan ditimbang (berat e)

A.3 Analisa DNS

A.3.1 Pembuatan reagen DNS:

- a. Membuat larutan DNS dengan menambahkan 1 gr DNS dalam 50 mL *aquadest*.
- b. Menbuat larutan NaOH dengan menambahkan 1,6 gr NaOH dalam 15 mL *aquadest*.
- c. Mencampurkan larutan DNS dan larutan NaOH hingga homogen dengan memanaskan dalam *waterbath* pada suhu $45^{\circ}C$.

- d. Menambahkan 30 gr potassium sodium tartrate dan menambahkan *aquadest* hingga 100 mL.

A.3.2 Proses pengenceran larutan standart glukosa:

- a. Membuat larutan induk konsentrasi 1 mg/mL dengan menimbang glukosa sebanyak 50 mg kemudian menambahkan air hingga 50 mL.
- b. Melakukan pengenceran dengan konsentrasi 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 dan 0,50 mg/mL dalam 10 mL.

Misal, membuat konsentasi 0,05 mg/mL

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ mg/mL} \times V_1 = 0,05 \text{ mg/mL} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,5 \text{ mL}$$

Jadi, larutan 0,05 mg/mL dibuat dengan mengambil larutan induk sebanyak 0,5 mL dan menambahkan *aquadest* hingga 10 mL.

- c. Melakukan pengenceran konsentrasi lainnya dengan cara yang sama.

A.3.3 Membuat kurva kalibrasi:

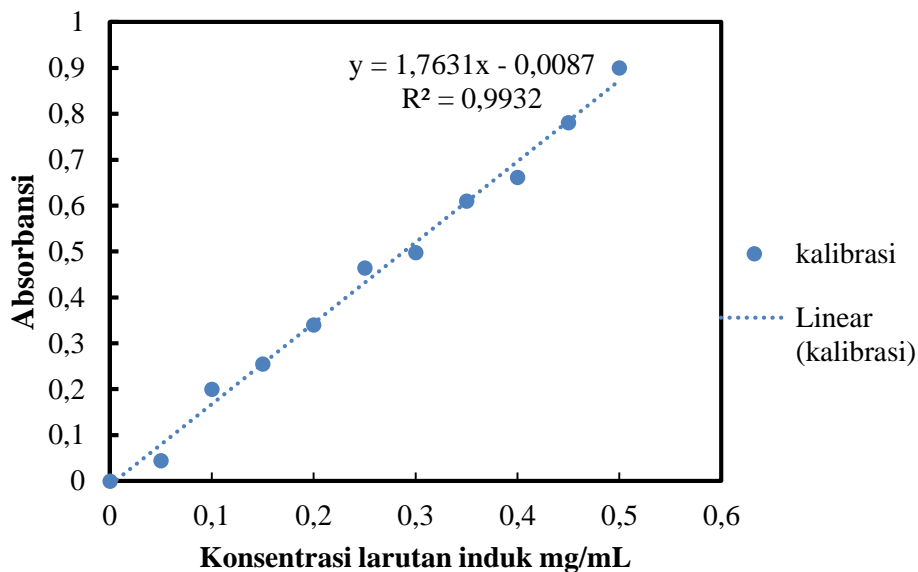
- a. Menyiapkan larutan standart glukosa dengan konsentrasi 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 dan 0,50 mg/mL.
- b. Mengambil larutan standart sebanyak 1 mL dan memasukkan ke dalam tabung reaksi.
- c. Menambahkan 3 mL reagen DNS.
- d. Memanaskan pada suhu 100°C selama 10 menit, kemudian mendinginkan dalam air es secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
- e. Menambahkan 2 mL *aquadest*.
- f. Membaca absorbansinya dengan panjang gelombang 506 nm pada masing-masing konsentrasi.
- g. Membuat kurva kalibrasi konsentrasi vs absorbansi sehingga didapatkan persamaan garis linearnya.

- h. Persamaan garis linearnya digunakan untuk menentukan konsentrasi glukosa pada sample.

Contoh:

Tabel A.1 Nilai absorbansi pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi (mg/mL)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi 3	Absorbansi rata-rata
0.00	0	0	0	0
0.05	0,046196	0,043246	0,04308	0,04417
0.10	0,19289	0,20105	0,20547	0,1998
0.15	0,2471	0,25679	0,26184	0,25524
0.20	0,34397	0,34409	0,33184	0,33997
0.25	0,43793	0,47723	0,47692	0,46403
0.30	0,50078	0,50156	0,49006	0,49747
0.35	0,60963	0,60988	0,610	0,60995
0.40	0,65729	0,65769	0,6695	0,66149
0.45	0,76921	0,7873	0,78543	0,78065
0.50	0,89963	0,89983	0,90012	0,89986



Gambar A.1 Kurva kalibrasi standart glukosa

Tabel A.2 Contoh hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk padatan hasil delignifikasi yang dihidrotermal

Waktu (menit)	Absorban-si 1	Absorban-si 2	Absorban-si 3	Absorbansi rata-rata	Konsentrasi (mg/mL)
40	0,14449	0,15098	0,13815	0,14454	0,0656
60	0,12897	0,13199	0,13196	0,130973	0,0578
80	0,11685	0,11978	0,11082	0,115817	0,0495
100	0,11515	0,12584	0,12236	0,121117	0,0736
120	0,18428	0,19131	0,17387	0,183153	0,0887

Contoh perhitungan
 Persamaan garis linear:

$$y = 1,7631x - 0,0087$$

Absorbansi rata-rata pada waktu 100 menit = 0,121117, maka:

$$0,121117 = 1,7631x - 0,0087$$

$$0,121117 + 0,0087 = 1,7631x$$

$$x = 0,0736 \text{ mg/mL}$$

Tabel A.3 Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk proses hidrotermal

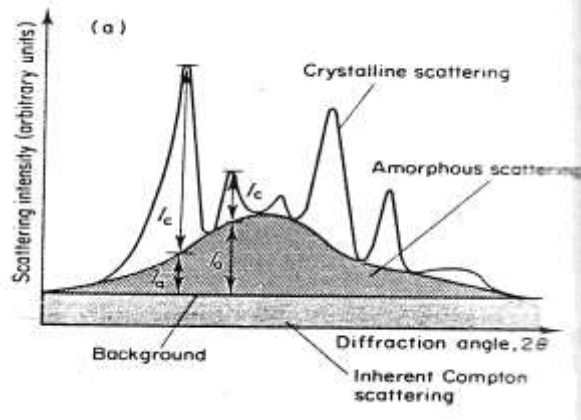
Waktu	40	60	80	100	120
Bahan					
Raw Material	0,0466	0,0672	0,0785	0,0773	0,0299
Delignifikasi 30 menit	0,0567	0,0556	0,0548	0,0534	0,0583
Delignifikasi 60 menit	0,0656	0,0578	0,0495	0,0736	0,0887

Tabel A.4 Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal

Waktu	40	60	80	100	120
Bahan					
Raw Material	0,0305	0,0566	0,0438	0,0401	0,0248
Delignifikasi 30 menit	0,0210	0,0336	0,0498	0,0533	0,1127
Delignifikasi 60 menit	0,0212	0,0315	0,0462	0,0703	0,0590

A.4 Analisa XRD

Contoh penentuan derajat kristalinitas.



Gambar A.2 Cara penentuan derajat kristalinitas
(Wang,dkk, 2007)

Derajat kristalinitas dihitung dengan mencari luasan di bawah kurva, yaitu luasan total dan luasan amorf. Kedua luasan ini dapat diperoleh dengan menggunakan *software* “*imageJ*”.

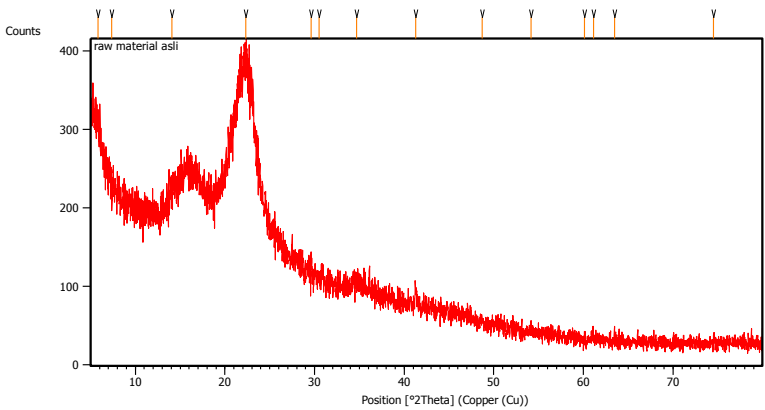
$$\begin{aligned}\% \text{ Kristalinitas} &= (\text{Luasan kristal} / \text{Luasan total}) \times 100\% \\ &= ((\text{Luasan total} - \text{Luasan amorf}) / \text{Luasan total}) \times 100\%\end{aligned}$$

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

APPENDIKS B

B.1 Analisa XRD

B.1 Raw Material



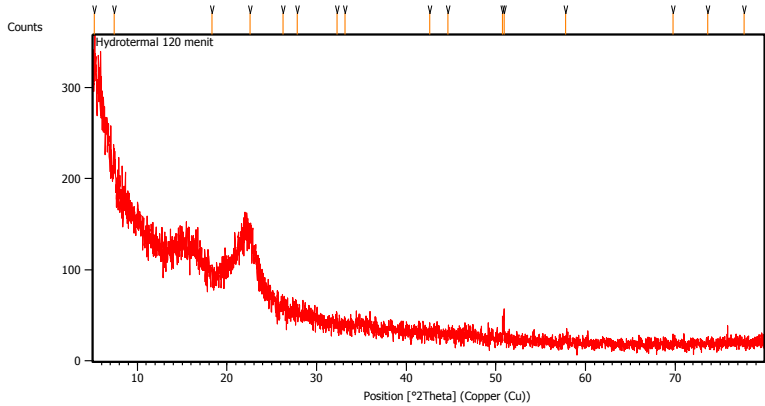
Gambar B.1 Grafik XRD untuk Raw Material

Tabel B.1 Data peak untuk Raw Material

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.8101	102.45	0.5353	15.21160	82.57
7.3329	38.85	0.0669	12.05577	31.31
14.0998	7.92	0.5353	6.28139	6.39
22.3430	124.07	0.5353	3.97911	100.00
29.6445	13.89	0.1004	3.01357	11.19
30.5085	6.46	0.2342	2.93017	5.21
34.6954	8.44	0.8029	2.58556	6.80
41.2724	17.76	0.2007	2.18747	14.32
48.7114	4.77	0.3346	1.86939	3.85
54.1493	4.75	0.6691	1.69381	3.83
60.1204	8.68	0.1004	1.53907	7.00
61.1255	6.22	0.8029	1.51616	5.02
63.4593	22.14	0.0612	1.46469	17.84

74.5191	8.67	0.1004	1.27338	6.99
---------	------	--------	---------	------

B.2 Raw Hidrothermal 120°C



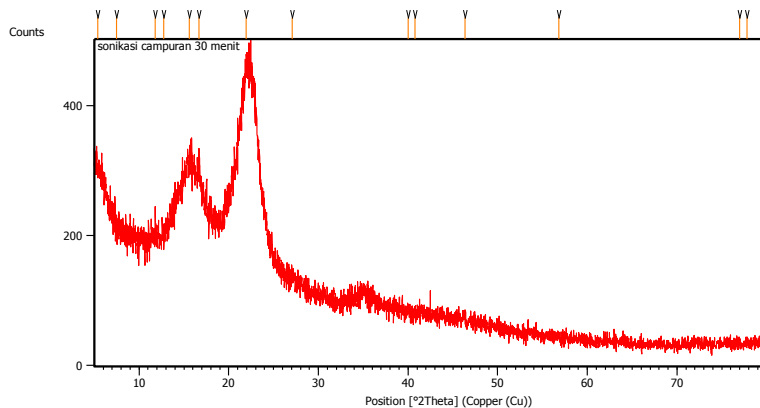
Gambar B.2 Grafik XRD untuk Hidrothermal 120 °C

Tabel B.2 Data peak untuk Hidrothermal 120 °C

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.1763	155.36	0.5353	17.07272	100.00
7.4496	51.12	0.1338	11.86703	32.90
18.3120	6.94	0.1338	4.84492	4.46
22.5568	37.25	0.9368	3.94187	23.97
26.2303	6.52	0.2676	3.39756	4.20
27.8639	2.90	0.6691	3.20198	1.87
32.2476	7.66	0.2676	2.77602	4.93
33.1419	10.10	0.0836	2.70313	6.50
42.5924	8.51	0.1338	2.12269	5.48
44.6666	5.02	0.2007	2.02881	3.23
50.7417	22.12	0.0816	1.79777	14.24
50.8916	33.68	0.0408	1.79282	21.68
57.7923	4.15	0.8029	1.59541	2.67
69.7486	13.25	0.0612	1.34720	8.53

73.6012	5.63	0.2676	1.28697	3.62
77.6948	2.41	0.1673	1.22908	1.55

B.3 Delignifikasi 30 menit



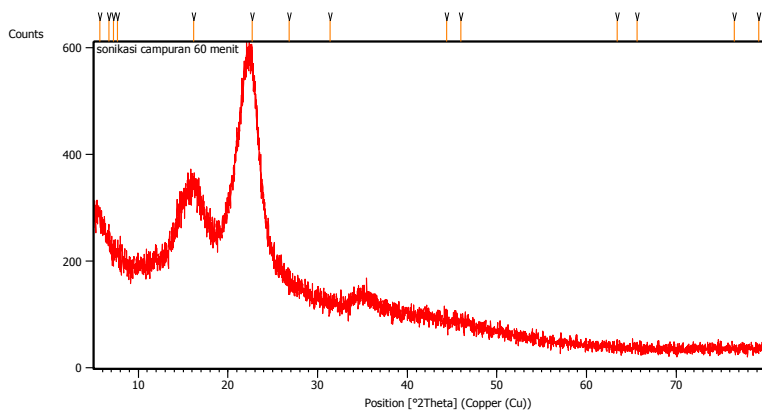
Gambar B.3 Grafik XRD untuk Delignifikasi 30 Menit

Tabel B.3 Data peak untuk Delignifikasi 30 Menit

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.4046	102.45	0.8029	16.35181	67.63
7.4857	30.70	0.1004	11.81001	20.26
11.8112	51.61	0.0502	7.49284	34.07
12.7258	19.11	0.1004	6.95630	12.62
15.5937	99.84	0.8029	5.68282	65.90
16.6606	90.29	0.2676	5.32123	59.60
21.9349	151.49	0.2676	4.05220	100.00
27.0917	9.78	0.3346	3.29146	6.46
40.0139	9.34	0.2676	2.25332	6.16
40.7490	10.48	0.1004	2.21435	6.92
46.3486	11.72	0.2007	1.95903	7.73
56.8372	4.40	0.2007	1.61992	2.90
76.9567	3.53	0.2007	1.23901	2.33

77.7881	1.10	0.4015	1.22784	0.72
---------	------	--------	---------	------

B.4 Delignifikasi 60 menit

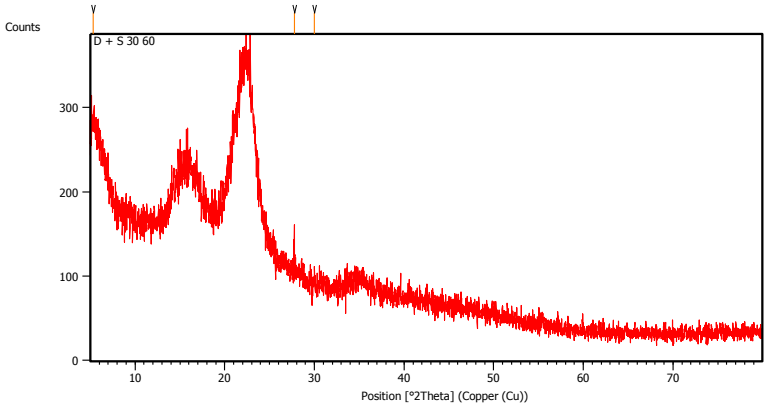


Gambar B.4 Grafik XRD untuk Delignifikasi 60 menit

Tabel B.4 Data peak untuk Delignifikasi 60 menit

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.6840	99.14	0.5353	15.54863	47.38
6.6993	64.91	0.0669	13.19447	31.02
7.2540	49.13	0.0836	12.18670	23.48
7.6891	44.17	0.1338	11.49803	21.11
16.1419	53.33	0.6691	5.49103	25.49
22.7099	209.24	0.2676	3.91564	100.00
26.8218	23.78	0.0335	3.32397	11.36
31.4138	3.69	0.0669	2.84777	1.76
44.4021	5.93	0.1673	2.04028	2.84
45.9976	7.44	0.2676	1.97316	3.55
63.4191	8.71	0.0816	1.46552	4.16
65.6518	6.34	0.1673	1.42216	3.03
76.4983	3.98	0.1224	1.24426	1.90
79.2318	5.08	0.1020	1.20805	2.43

B.5 Delignifikasi 30 menit + Sonikasi 60 menit

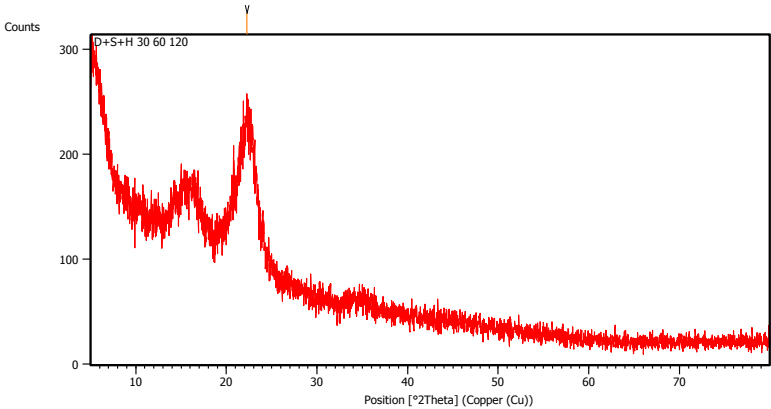


Gambar B.5 Grafik XRD untuk Delignifikasi 30 menit + Sonikasi 60 menit

Tabel B.5 Data peak untuk Delignifikasi 30 menit + Sonikasi 60 menit

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.3043	66.39	0.4015	16.66092	100.00
27.7647	39.50	0.1004	3.21319	59.49
30.0036	10.49	0.2342	2.97832	15.80

B.6 Delignifikasi 30 menit + Hidrotermal 120 menit

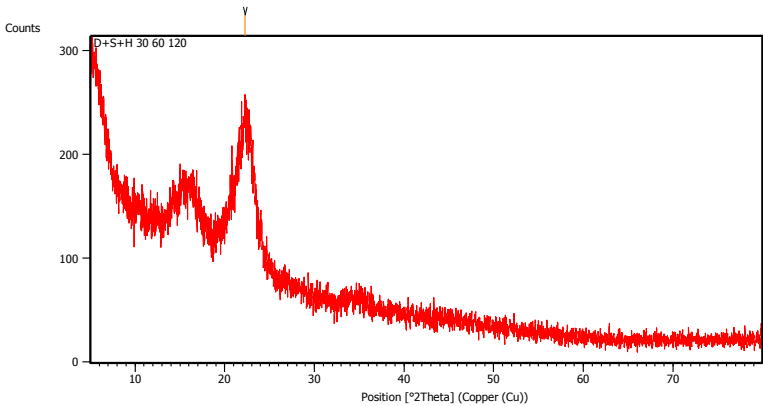


Gambar B.6 Grafik XRD untuk Delignifikasi 30 menit + hidrotermal 120 menit

Tabel B.6 Data peak untuk Delignifikasi 30 menit + hidrotermal 120 menit

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
22.2978	39.04	0.0900	3.98377	14.98
28.1231	260.54	0.0335	3.17305	100.00
69.1300	4.44	0.2676	1.35886	1.70

B.7 Delignifikasi 30 menit + Sonikasi 60 menit + Hidrotermal 120 menit



Gambar B.7 Grafik XRD untuk Delignifikasi 30 menit + Sonikasi 60 menit + Hidrotermal 120 menit

Tabel B.7 Data peak untuk Delignifikasi 30 menit + Sonikasi 60 menit + Hidrotermal 120 menit

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
22.2660	91.59	0.8160	3.98938	100.00

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Dora Yolanda dilahirkan di Mojokerto pada tanggal 29 Maret 1993. Penulis merupakan anak pertama dari 2 bersaudara dari pasangan Wiyono dan Yuliana Dwi Loritta. Penulis memulai pendidikan di SDN Pagerejo 2 Mojokerto dan melanjutkan pendidikan SMP Negeri 2 Gedeg Mojokerto dan SMA Negeri 1 Sooko Mojokerto. Pada tahun 2011, penulis melanjutkan pendidikan Sarjana Teknik di Teknik Kimia FTI ITS Surabaya dan penulis melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Material. Melalui bimbingan Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng. dan Ibu Prida Novarita T., S.T., M.T., penulis bisa menyelesaikan skripsi dengan judul **“Degradasi Selulosa dari Batang Jagung (*Corn Stalk*) menjadi Glukosa dengan Proses Hidrotermal Menggunakan Kombinasi Proses *Pretreatment* Delignifikasi Ultrasonik”**.

Contact Person

Telp : 085850619132

Email : dorayolandaa@gmail.com

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Indry Prasutiyo, mahasiswi kelahiran Sidoarjo, 29 Juni 1993 ini merupakan anak kedua pasangan Sumarto dan Piranti. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Sidokumpul I Sidoarjo, SMP Negeri 2 Sidoarjo, dan SMA Negeri 3 Sidoarjo. Setelah itu, penulis melanjutkan pendidikan sarjana di jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS Surabaya pada tahun 2011-2015.

Pada tahun terakhir kuliah, penulis melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Material untuk menyelesaikan tugas pra desain pabrik dan skripsi. Melalui bimbingan Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng. dan Ibu Prida Novarita T., S.T., M.T., penulis bisa menyelesaikan tugas pra desain pabrik yang berjudul **“Semen Portland Komposit dengan Proses Kering”** serta skripsi yang berjudul **“Degradasi Selulosa dari Batang Jagung (*Corn Stalk*) menjadi Glukosa dengan Proses Hidrotermal Menggunakan Kombinasi Proses *Pretreatment* Delignifikasi Ultrasonik”**

Contact Person

Telp : 083857235469

Email : indry.prasutiyo@gmail.com

“Halaman ini sengaja dikosongkan”